

**Bildungs- und Reaktionsweise  
von Cyclopropylidentriphenylphosphoran und anderen  
Phosphoranen mit lithiumorganischen Verbindungen**

von  
**Robert Besold**  
aus  
**Nürnberg**

1973 # 354



**Bildungs- und Reaktionsweise  
von Cyclopropylidientriphenylphosphoran und anderen  
Phosphoranen mit lithiumorganischen Verbindungen**

Der Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg  
zur  
Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt

von

**Robert Besold**

aus

**Nürnberg**

Als Dissertation genehmigt von der Naturwissenschaft-  
lichen Fakultät der Universität Erlangen-Nürnberg



Tag der mündlichen Prüfung: 26. Juli 1973

Dekan:

Professor Dr. W. Neumann

Erstberichterstatter:

Professor Dr. H. J. Bestmann

Zweitberichterstatter:

Priv. Doz. Dr. E. Vilsmaier

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor  
Dr. Hans Jürgen Bestmann, danke ich herzlich  
für das große Interesse an dieser  
Arbeit und die ständige Unterstützung durch  
wertvolle Anregungen und Ratschläge.

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit  
von Januar 1971 bis Februar 1973 im Institut  
für Organische Chemie II der Universität  
Erlangen-Nürnberg.

Mein Dank gilt ferner

Herrn Dr. G. Joachim für wertvolle wissenschaftliche Diskussionen und Ratschläge,  
Herrn Doz. Dr. K. Geibel und Herrn Dr. A. Haag für ihre Unterstützung bei der Deutung von NMR- und Massenspektren,  
sowie folgenden Damen und Herren für die Aufnahme der Spektren, die Durchführung der C,H-Analysen und die Anfertigung der Photographien:  
Frau Ofner, Frl. Schmidt, Frau Brotanek, Herrn Zankl, Herrn Günthner und Herrn Hertwich.

Mein besonderer Dank gilt der Studienstiftung des deutschen Volkes für die großzügige finanzielle Unterstützung durch ein Promotionsstipendium.

Meinen Eltern  
in Dankbarkeit  
gewidmet



# Inhaltsverzeichnis

|                                                                                      |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------|----|
| A. Einleitung                                                                        | 1  |
| B. Allgemeiner Teil                                                                  | 2  |
| B.1 Allgemeines über Darstellung und Reaktionen<br>von Alkylidetriphenylphosphoranen | 2  |
| B.1.1 Darstellung von Alkyltriphenylphosphonium-<br>salzen                           | 2  |
| B.1.2 Darstellung der Alkylidetriphenylphosphorane                                   | 6  |
| B.1.3 Reaktionsmöglichkeiten bei der metallorgani-<br>schen Methode                  | 6  |
| B.1.3.1 Tetraphenylphosphoniumsalze                                                  | 7  |
| B.1.3.2 Alkyltriphenylphosphoniumsalze                                               | 8  |
| B.1.3.3 Vinyltriphenylphosphoniumsalze                                               | 10 |
| B.1.4 Reaktionen von Alkylidetriphenylphosphoranen                                   | 11 |
| B.1.4.1 Reaktion mit Wasser                                                          | 12 |
| B.1.4.2 Reaktionen mit Säuren                                                        | 12 |
| B.1.4.3 Die Wittig-Reaktion                                                          | 13 |
| B.1.4.4 Reaktionen mit aktivierten C=C-Doppel-<br>bindungen                          | 14 |
| B.1.4.5 Reaktionen mit Epoxiden                                                      | 16 |
| B.2 Struktur- und Bindungsverhältnisse in<br>Cyclopropanderivaten                    | 17 |
| B.2.1 Bindungsmodelle für das Cyclopropan                                            | 18 |
| B.2.1.1 Das Walsh'sche Modell                                                        | 18 |
| B.2.1.2 Das Coulson-Moffitt'sche Modell                                              | 19 |
| B.2.1.3 Das LCAO-Modell                                                              | 20 |
| B.2.1.4 Bindungsmodelle für Spiropentan- und<br>Cyclopropylidenverbindungen          | 22 |
| B.2.2 Chemische und physikalische Eigenschaften                                      | 23 |

|                                                                                                        |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| C. Spezieller Teil                                                                                     | 25 |
| C.1 Das Cyclopropylidentriphenylphosphan                                                               | 25 |
| C.1.1 Allgemeine Betrachtungen                                                                         | 25 |
| C.1.2 H/D-Austausch am Cyclo- und Isopropyltri-<br>phenylphosphoniumbromid                             | 32 |
| C.1.3 Darstellung von salzfreiem Cyclopropyliden-<br>triphenylphosphan                                 | 37 |
| C.1.3.1 Im Molverhältnis 1 : 1                                                                         | 37 |
| C.1.3.2 Im Molverhältnis 1 : 2                                                                         | 40 |
| C.1.3.3 Das <sup>1</sup> H-NMR-Spektrum von Cyclopropyliden-<br>triphenylphosphan                      | 40 |
| C.2 Reaktionen von Cyclopropyltriphenylphos-<br>phoniumbromid mit Basen                                | 41 |
| C.2.1 Reaktionsmöglichkeiten                                                                           | 41 |
| C.2.2 Reaktion von Cyclopropyltriphenylphospho-<br>niumbromid mit Lithium-n-butyl                      | 42 |
| C.2.2.1 Reaktionsmöglichkeiten                                                                         | 42 |
| C.2.2.2 Experimentelle Befunde                                                                         | 48 |
| a) Umsetzung mit Wasser                                                                                | 48 |
| b) Umsetzung mit Bromwasserstoff                                                                       | 48 |
| c) Umsetzung mit Methyljodid                                                                           | 49 |
| d) Umsetzung mit Benzaldehyd                                                                           | 49 |
| e) Lösungsmittelabhängigkeit                                                                           | 51 |
| f) Vergleich mit anderen Phosphonium-<br>salzen                                                        | 52 |
| C.2.2.3 Interpretation der experimentellen<br>Ergebnisse                                               | 56 |
| C.2.2.4 Reaktion von Cyclopropyltriphenylphos-<br>phoniumbromid mit überschüssigem Lithium-<br>butyl   | 60 |
| C.2.2.5 Reaktionen 1-substituierter Cycloalkyl-1-<br>triphenylphosphoniumbromide mit Lithium-<br>butyl | 64 |
| a) 1-Methylcyclopropyl-1-triphenylphos-<br>phoniumbromid                                               | 65 |

|                                                                                                                             |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| b) 1-Phenylcyclopropyl-1-triphenyl-<br>phosphoniumbromid                                                                    | 65 |
| c) höhere 1-Phenylcycloalkyl-1-triphenyl-<br>phosphoniumbromide                                                             | 66 |
| d) Nebenreaktionen                                                                                                          | 67 |
| e) Reaktionsmechanismus                                                                                                     | 68 |
| C.3 Reaktionen von Alkylidentriphenylphosphoranen<br>mit lithiumorganischen Verbindungen                                    | 70 |
| C.3.1 Basische Phosphorylide                                                                                                | 70 |
| C.3.1.1 Experimentelle Befunde                                                                                              | 70 |
| C.3.1.2 Reaktionsmechanismen                                                                                                | 72 |
| C.3.2 Carboäthoxymethylentriphenylphosphoran -<br>ein neues Verfahren zur Darstellung von<br>Triphenylphosphoranylidenketen | 74 |
| C.3.2.1 Experimentelle Befunde                                                                                              | 74 |
| C.3.2.2 Reaktionsmechanismen                                                                                                | 77 |
| C.3.3 Zur Nomenklatur metallorganischer Komplexe                                                                            | 81 |
| C.3.4 Zusammenfassung und Ausblick der Reaktionen<br>von Phosphoryliden mit lithiumorganischen<br>Verbindungen              | 82 |
| C.4 Reaktionen von Cyclopropylidentriphenyl-<br>phosphoran mit C,H-aciden Verbindungen                                      | 85 |
| C.4.1 Reaktionsmöglichkeiten                                                                                                | 85 |
| C.4.2 Experimentelle Befunde                                                                                                | 86 |
| C.4.2.1 Umsetzung mit Malonsäurediäthylester                                                                                | 86 |
| C.4.2.2 Umsetzung mit Dibenzoylmethan und Acetyl-<br>aceton                                                                 | 88 |
| C.4.2.3 Umsetzung mit Nitromethan                                                                                           | 89 |
| C.4.3 Diskussion                                                                                                            | 90 |
| C.5 Reaktionen von Cycloalkylidentriphenyl-<br>phosphoranen mit aktivierten C=C-Doppel-<br>bindungen                        | 90 |
| C.5.1 Reaktionen mit E-Crotonsäuremethylester                                                                               | 90 |

|                                                                                        |     |
|----------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| C.5.1.1 Reaktion von Cyclopropylidentriphenylphosphoran mit E-Crotonsäuremethylester   | 91  |
| C.5.1.2 höhere Cycloalkylidentriphenylphosphorane                                      | 93  |
| C.5.1.3 Diskussion der experimentellen Ergebnisse                                      | 96  |
| C.5.2 Reaktionen mit Fumarsäuredimethylester                                           | 98  |
| C.5.2.1 Reaktion von Cyclopropylidentriphenylphosphoran mit Fumarsäuredimethylester    | 99  |
| C.5.2.2 höhere Cycloalkylidentriphenylphosphorane                                      | 103 |
| C.6 Reaktion von Cyclopropylidentriphenylphosphoran mit Cyclohexenoxid                 | 106 |
| C.6.1 Darstellung von 3,4-Tetramethylen-5,5-dimethylen-2-oxa-triphenylphospholan-1     | 106 |
| C.6.2 Reaktionen des Phospholans                                                       | 108 |
| D. Experimenteller Teil                                                                | 110 |
| D.1 Darstellung der Phosphoniumsalze                                                   | 110 |
| D.2 Darstellung der Alkylidentriphenylphosphorane                                      | 114 |
| D.3 Alkalische Verseifung von Phosphoniumsalzen                                        | 116 |
| D.4 H/D-Austausch an Phosphoniumsalzen                                                 | 116 |
| D.5 Darstellung von salzfreiem Cyclopropylidentriphenylphosphoran                      | 118 |
| D.6 Reaktionen von Cyclopropyltriphenylphosphoniumbromid mit Lithiumbutyl              | 118 |
| D.6.1 Vergleichssubstanzen und analytische Methoden                                    | 118 |
| D.6.2 Durchgeführte Reaktionen                                                         | 123 |
| D.7 Reaktionen von Methyltriphenylphosphoniumbromid mit Lithiumbutyl                   | 126 |
| D.8 Umsetzungen höherer Alkyltriphenylphosphoniumbromide mit Lithiumbutyl              | 128 |
| D.9 Reaktion von Cyclopropyltriphenylphosphoniumbromid mit überschüssigem Lithiumbutyl | 131 |

|                                                                                             |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| D.10 Reaktionen 1-substituierter Cycloalkyl-1-triphenylphosphoniumbromide mit Lithium-butyl | 132 |
| D.11 Umsetzungen von Phosphoryliden mit lithium-organischen Verbindungen                    | 135 |
| D.12 Umsetzungen von Cyclopropylidentriphenylphosphoran mit C,H-aciden Verbindungen         | 139 |
| D.13 Umsetzungen von Cycloalkylidentriphenylphosphoranen mit E-Crotonsäuremethylester       | 141 |
| D.14 Umsetzungen von Cycloalkylidentriphenylphosphoranen mit Fumarsäuredimethylester        | 142 |
| D.15 Umsetzung von Cyclopropylidentriphenylphosphoran mit Cyclohexenoxid                    | 145 |
| D.16 Umsetzungen des Phospholans                                                            | 145 |
| E. Zusammenfassung                                                                          | 150 |
| F. Literaturverzeichnis                                                                     | 163 |



## A. E i n l e i t u n g

Cyclopropyltriphenylphosphoniumbromid ist Ausgangsprodukt für die Darstellung des sowohl präparativ<sup>1</sup> als auch theoretisch<sup>2</sup> sehr interessanten Cyclopropylidentriphenylphosphorans.

Zuerst wird ein Verfahren zur Darstellung von salzfreiem Cyclopropylidentriphenylphosphoran beschrieben, das bisher nur mit lithiumorganischen Verbindungen zugänglich war. Nach Untersuchungen über die Eigenschaften und Bildungstendenz dieses Phosphorans folgen ausführliche Untersuchungen über die Reaktion von Cyclopropyltriphenylphosphoniumbromid mit Lithium-n-butyl, über die bisher widersprüchliche Interpretationen vorlagen<sup>1,3</sup>. Dabei werden auch die Reaktionen anderer Cyclo-, n- und iso-Alkyltriphenylphosphoniumsalze mit Lithium-n-butyl näher behandelt.

In einem weiteren Teil der Arbeit werden Reaktionen von Alkylidentriphenylphosphoranen mit lithiumorganischen Verbindungen untersucht und die abgelaufenen Reaktionen interpretiert.

Schließlich werden noch Reaktionen von Cyclopropylidentriphenylphosphoran mit C,H-aciden Verbindungen und Cyclohexenoxid sowie von homologen Cycloalkylidentriphenylphosphoranen mit aktivierten C=C-Doppelbindungen durchgeführt und beschrieben.

# B.==A==l==l==g==e==m==e==i==n==e==r==T==e==i==l

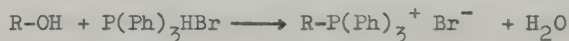
## B.7 Allgemeines über Darstellung und Reaktionen von Alkylidentriphenylphosphoranen

### B.1.1 Darstellung von Alkyltriphenylphosphoniumsalzen

Alkyltriphenylphosphoniumsalze sind Ausgangsprodukte zur Gewinnung von Alkylidentriphenylphosphoranen. Sie werden im allgemeinen aus Triphenylphosphin und den entsprechenden Halogenverbindungen dargestellt<sup>4</sup>:



Sind die nötigen Halogenderivate schlecht darstellbar, so setzt man den entsprechenden Alkohol mit Triphenylphosphinhydrobromid um<sup>5,6</sup>:

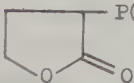


Diese allgemeinen Verfahren sind zur Darstellung von Cycloalkyltriphenylphosphoniumsalzen weitgehend unbrauchbar, man muß daher spezielle Ringschlußverfahren anwenden, auf die im folgenden kurz eingegangen werden soll.

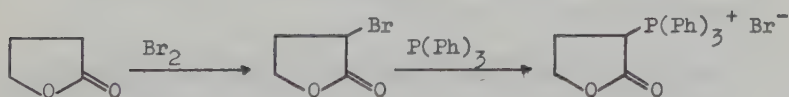
#### a) Cyclopropyltriphenylphosphoniumbromid

Zur Darstellung von Cyclopropyltriphenylphosphoniumbromid sind in der Literatur mehrere Verfahren beschrieben, die jedoch größtenteils keine befriedigenden Ausbeuten liefern. Eine Zusammenfassung dieser Methoden gibt E. E. Schweizer<sup>3</sup> (vgl. Tab. 1).

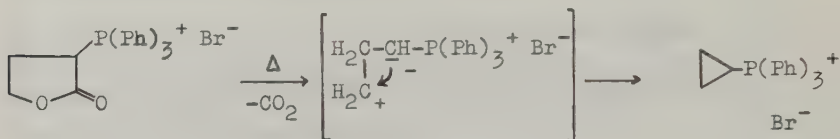
Tab. 1: Methoden zur Darstellung von Cyclopropyltri-  
phenylphosphoniumbromid

| Reaktionspartner und -bedingungen                                                                                                              | Ausbeute (%) |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------|
| (1) $\text{P(Ph)}_3 + \text{Br}-\triangle$ ohne Lösungsmittel<br>1 Woche bei $150^\circ\text{C}$                                               | 1            |
| (2) $\text{Ph-O-(CH}_2)_3\text{-P(Ph)}_3^+ \text{Br}^- + \text{Lithiumbutyl}$<br>in THF                                                        | 19           |
| (3) $(\text{Ph})_4\text{P}^+ \text{Br}^- + \text{Li}-\triangle$                                                                                | 35           |
| (4) $\text{Br-(CH}_2)_3\text{-P(Ph)}_3^+ \text{Br}^- + \text{NaH}$ in DMF/THF<br>1 : 9<br>3 d bei Raumtemp.<br>Lit.: 7                         | 78           |
| (5)  $\text{P(Ph)}_3^+ \text{Br}^-$ Thermolyse <sup>1,8</sup> | 99           |
| (6) $\text{Br-(CH}_2)_3\text{-P(Ph)}_3^+ \text{Br}^- + \text{NaOH}$ in $\text{H}_2\text{O}$ <sup>9,10</sup>                                    | 91           |

Die beste Möglichkeit zur Darstellung von Cyclopropyl-  
triphenylphosphoniumbromid bietet Methode (5), die von  
H.J. Bestmann und H. Hartung aufgefunden wurde.  
Dabei geht man vom  $\alpha$ -Brom- $\gamma$ -butyrolacton aus, das man  
durch Bromieren von  $\gamma$ -Butyrolacton erhält<sup>11</sup>. Durch  
Umsetzung mit Triphenylphosphin erhält man daraus das  
 $\alpha$ -Triphenyl-( $\gamma$ -butyrolacton)-phosphoniumbromid.



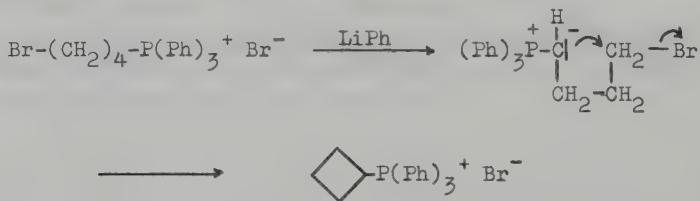
Dieses Phosphoniumsalz zersetzt sich oberhalb des Schmelzpunktes unter  $\text{CO}_2$ -Abspaltung zum Cyclopropyltriphenylphosphoniumbromid. Es wird angenommen, daß diese Reaktion intermediär über ein Carbeniumion verläuft, das durch intramolekulare C-Alkylierung des im gleichen Molekül vorhandenen Ylids in das Cyclopropyltriphenylphosphoniumbromid übergeht:



Untersuchungen von H.J. Bestmann und T. Denzel über die Anwendbarkeit dieser Reaktion zur Darstellung von substituierten Cyclopropyltriphenylphosphoniumsalzen haben ergeben, daß nur noch das 2-Methyl-cyclopropyltriphenylphosphoniumbromid auf diese Weise darstellbar ist, da entweder die substituierten Lactone nicht zugänglich sind oder bei der thermischen Zersetzung andere Abbauprodukte liefern<sup>1</sup>.

#### b) Cyclobutyltriphenylphosphoniumbromid

Bei der Umsetzung von 4-Brombutyl-1-triphenylphosphoniumbromid mit Lithiumbutyl oder -phenyl entsteht das 4-Brombutylidientriphenylphosphoran, das durch intramolekulare C-Alkylierung in das Cyclobutyltriphenylphosphoniumbromid übergeht<sup>12,147</sup>:

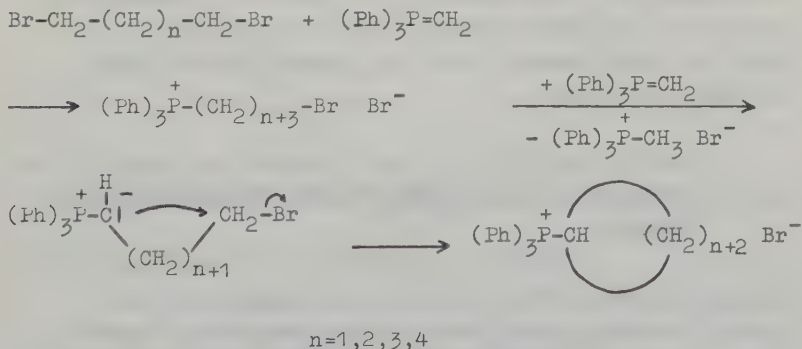


Versucht man, diese Reaktion auf längerkettige Phosphoniumsalze auszudehnen, so gelingt es nicht mehr, monoquartäre Phosphoniumsalze der Form  $\text{Br}-(\text{CH}_2)_n-\text{P}(\text{Ph})_3^+\text{Br}^-$  mit  $n > 4$  darzustellen. In diesen Fällen erhält man Gemische mono- und diquartärer Phosphoniumsalze. Eine wesentlich größere Anwendungsbreite bietet das

c) Bestmann-Kranz-Verfahren zur Darstellung von Cycloalkyltriphenylphosphoniumsalzen

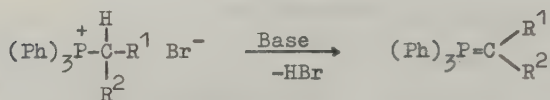
Setzt man  $\alpha, \omega'$ -Dibromalkane mit Methylentriphenylphosphoran in THF oder Benzol im Molverhältnis 1:2 um, so lagert sich zunächst ein Molekül Ylid in einer  $\text{S}_\text{N}$ -Reaktion an das Dibromalkan unter Bildung des monoquartären Phosphoniumsalzes an. Durch Umylidierung mit einem weiteren Molekül Ylid und nachfolgender intramolekularer C-Alkylierung entsteht dann das Cycloalkyltriphenylphosphoniumbromid.

Auf diese Weise gelingt es, monocyclische Vier-, Fünf-, Sechs- und Siebenringe darzustellen.



### B.1.2 Darstellung der Alkylidentriphenylphosphorane

Die gebräuchlichste Methode zur Darstellung der Alkylidentriphenylphosphorane besteht in der Halogenwasserstoffabspaltung aus Phosphoniumsalzen mit Basen, wobei die Stärke der zur Deprotonierung notwendigen Base von der Acidität der Phosphoniumsalze abhängt.



Als Basen eignen sich: Natriumamid<sup>14,15</sup>, Lithiumbutyl bzw. Lithiumphenyl<sup>16,17</sup>, Natriumalkoholat bzw. Kalium-tert.butylat<sup>16,18</sup>, das Methylsulfinylanion<sup>19</sup>, Natriumhydroxid<sup>20</sup>, Natriumacetylid<sup>21</sup> und Natriumhydrid<sup>22</sup>.

Die Natriumamid-Methode bietet den Vorteil, salzfreie Phosphorane zu liefern, während bei der metallorganischen Methode metallierte Ylide entstehen<sup>23,24</sup>.

Da außerdem bei der Umsetzung von quartären Phosphoniumsalzen mit lithiumorganischen Verbindungen eine Vielzahl von Reaktionsmöglichkeiten besteht, werden diese gesondert behandelt.

### B.1.3 Reaktionsmöglichkeiten bei der metallorganischen Methode

Je nach Salztyp können bei den Umsetzungen von quartären Phosphoniumsalzen mit lithiumorganischen Verbindungen verschiedene Reaktionen ablaufen

### B.1.3.1 Tetraphenylphosphoniumsalze

Bei der Umsetzung von Tetraphenylphosphoniumbromid mit lithiorganischen Verbindungen erfolgt der Angriff der Base entweder am Phosphor oder an einem ortho-ständigen Phenylproton<sup>25</sup>.

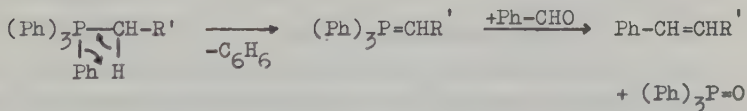
#### a) Angriff am Phosphor

Greift die Base nucleophil am Phosphoratom an, so bildet sich ein pentakovalenter Übergangszustand:



Ist R = Ph, so kann man den Pentaphenylphosphor isolieren<sup>26</sup>.

Ist R = Alkyl, so bildet sich unter Abspaltung von Benzol ein Alkylidentriphenylphosphoran, das z.B. durch Wittig-Reaktion mit Benzaldehyd nachgewiesen werden kann:



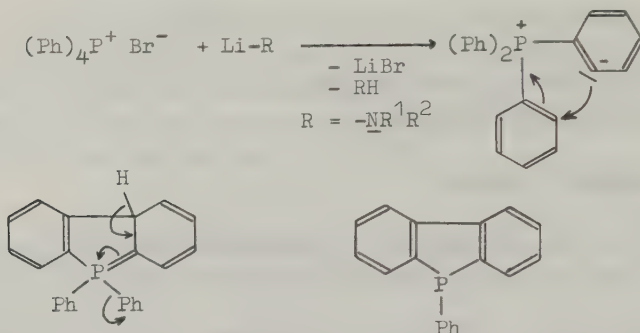
Ist R = Vinyl, so zerfällt der P(V)-Übergangszustand in Triphenylphosphin und Styrol<sup>27</sup>:



#### b) Angriff an einem ortho-ständigen Proton

Verwendet man als Base Lithiumdialkylamid, so erfolgt als Hauptreaktion ein Angriff an einem ortho-ständigen

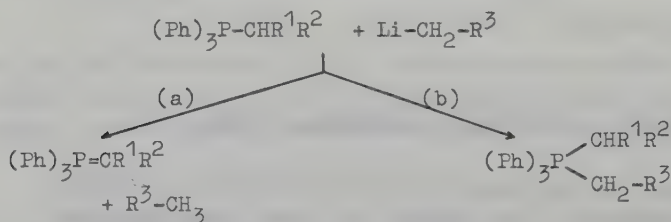
Proton und man isoliert in hohen Ausbeuten 9-Phenyl-  
-9-Phosphafluoren<sup>28</sup>:



#### B.1.3.2 Alkyltriphenylphosphoniumsalze

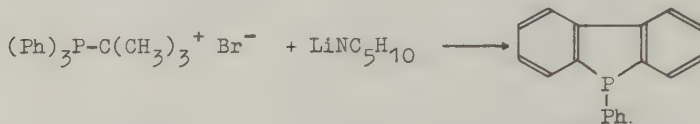
In Alkyltriphenylphosphoniumsalzen existieren zwei Stellen, an denen das nukleophile lithiumorganische Reagenz angreifen kann: (1) das  $\alpha$ -Proton der Alkylgruppe (Weg a) und (2) das positiv geladene Phosphoratom selbst (Weg b)<sup>29</sup>.

Die Reaktionen von tert.-Alkyl-triphenylphosphoniumsalzen werden weiter unten behandelt.

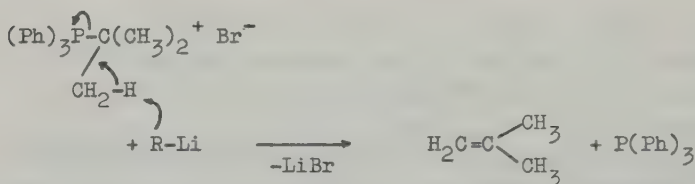




Verwendet man Lithiumpiperidid als Base, so erhält man als Hauptprodukt das bereits besprochene 9-Phenyl-9-phosphafluoren durch einen primären Angriff der Base an einem o-Proton:

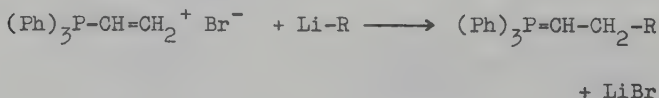


In beiden Fällen tritt als Nebenreaktion noch die Bildung von i-Buten und Triphenylphosphin ein, was einem Angriff der Base an einem B-H-Atom der tert.-Butylgruppe entspricht:

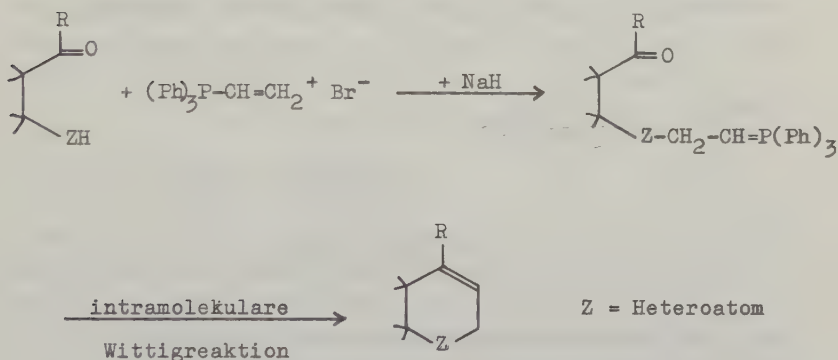


### B.1.3.3 Vinyl-triphenylphosphoniumsalze

Bei der Umsetzung von Vinyltriphenylphosphoniumbromid mit lithiumorganischen Basen treten die bereits besprochenen Reaktionswege (Abspaltung des  $\alpha$ -Protons bzw. nukleophiler Angriff am Phosphor) in den Hintergrund. Hauptreaktion ist hier der Angriff am B-C-Atom der Vinylgruppe unter Ausbildung eines Alkyldientriphenylphosphorans (Michael-Addition)<sup>34</sup>:



Dieser Reaktionsschritt ist nicht auf lithiumorganische Basen beschränkt. Ausführliche Untersuchungen über die Anwendbarkeit dieser Reaktion für organische Synthesen stammen von E. E. Schweizer und Mitarbeitern<sup>35-41</sup>;

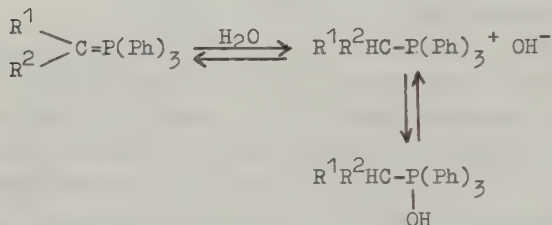


#### B.1.4 Reaktionen von Alkylidetriphenylphosphoranen

Durch den semipolaren Charakter der P-C-Bindung in den Alkylidetriphenylphosphoranen (auf die Bindungs- und Strukturverhältnisse wird später beim Cyclopropylidetriphenylphosphoran näher eingegangen) erhalten diese einen nukleophilen Charakter, der die mannigfaltigen Reaktionen mit elektrophilen Reaktionspartnern bedingt<sup>42</sup>.

#### B.1.4.1 Reaktion mit Wasser<sup>16,17,43</sup>

Durch Anlagerung eines Protons an das freie Elektronen-paar am  $\alpha$ -C-Atom entsteht in einer reversiblen Reaktion das Phosphoniumhydroxid, das mit der entsprechenden Verbindung mit fünfbindigem Phosphor im Gleichgewicht steht:



Nach den heutigen Auffassungen wird mittels eines Hydroxylions aus dieser Verbindung irreversibel das OH-Proton entfernt. Unter Abspaltung eines Phenylanions, das mit Wasser Benzol und Hydroxylion liefert, entsteht dann das Phosphinoxid:

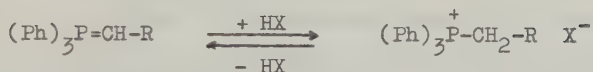


Es liegt hier also eine Reaktion dritter Ordnung vor. Sind vier verschiedene Liganden am Phosphor vorhanden, so wird immer der abgespalten, dessen Anion am besten resonanzstabilisiert ist.

#### B.1.4.2 Reaktionen mit Säuren

Die Anlagerung von Säuren HX an Alkylditriphenylphosphorane ist die Umkehrung deren Bildungsreaktion. Wie schon Staudinger<sup>44</sup> gefunden hat, entstehen dabei

die entsprechenden Phosphoniumsalze:



Man kann daher die Phosphoniumsalze und die entsprechenden Phosphorane nach der Brönstedt'schen Theorie als korrespondierende Säure-Basen-Paare auffassen<sup>45</sup>.

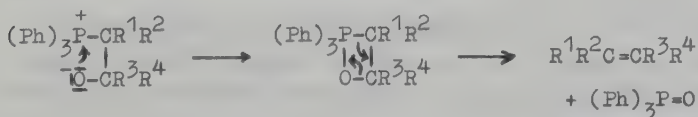
#### B.1.4.3 Die Wittig-Reaktion

Durch die 1953 aufgefundene Wittig-Reaktion<sup>16,46</sup>, bei der aus Carbonylverbindungen durch Umsetzung mit Phosphoryliden unter Bildung von Phosphinoxid Olefine entstehen, haben die Alkyldientriphenylphosphorane große präparative Bedeutung gewonnen. Die Reaktion eignet sich auch zur Einführung von exocyclischen Doppelbindungen.

Die Reaktion beginnt mit einem reversiblen<sup>16,47,48</sup> nukleophilen Angriff des Ylids an die polarisierte C=O-Doppelbindung unter Bildung eines Phosphoniumbetains:



Aus diesem bildet sich ein Vierring-Übergangszustand, der dann irreversibel in ein Olefin und Phosphinoxid zerfällt:



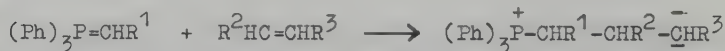
Werden die Ylide mit lithiorganischen Verbindungen hergestellt, so liegen in der Lösung Addukte von Phosphoranen und Lithiumhalogenid vor<sup>23</sup>. Bei der Reaktion mit Carbonylverbindungen addiert sich das Lithiumhalogenid an das Betain. Dieser Komplex ist so wenig dissoziiert, daß sich der Vierring-Übergangszustand schwer ausbilden kann.



In Anwesenheit einer äquivalenten Menge Kalium-tert.-butylat wird jedoch Lithium gegen Kalium ausgetauscht. Der Kaliumkomplex ist durch den größeren Radius des Kaliumions merklich dissoziiert, so daß ein großer Teil freies Betain im Gleichgewicht vorliegt, das jetzt den Vierring-Übergangszustand ausbilden und in das Olefin und Phosphinoxid zerfallen kann.

#### B.1.4.4 Reaktionen mit aktivierten C=C-Doppelbindungen

Alkylidentriphenylphosphorane reagieren mit polarisierten C=C-Doppelbindungen unter Bildung von Betainen, die sich anschließend auf drei verschiedenen Wegen stabilisieren können. Der Reaktionsweg ist abhängig von den Resten R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> 49,50.



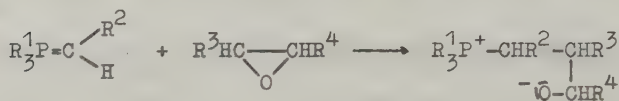
##### a) Bildung von Cyclopropanderivaten

Ist der Rest R<sup>1</sup> elektronendrückend, so stabilisiert sich das Betain, das in manchen Fällen isoliert werden kann, unter Abspaltung von Triphenylphosphin zum Cyclopropanderivat:

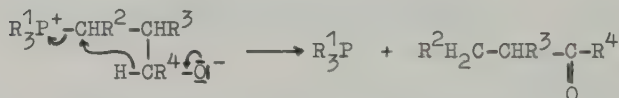


#### B.1.4.5 Reaktionen mit Epoxiden

Als nukleophile Reaktionspartner reagieren Phosphorylide mit Epoxiden unter Bildung von Betainen, die je nach Art der Substituenten am Phosphor oder Kohlenstoff weiterreagieren<sup>52</sup>.



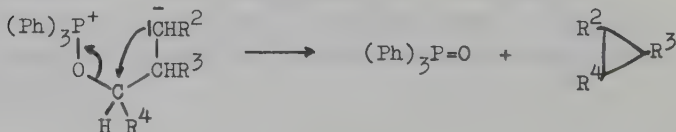
Ist  $\text{R}^1 = \text{Alkyl}$ , so wird der elektrophile Charakter des Phosphors reduziert und es resultiert unter Hydridübertragung und Austritt von Phosphin die Bildung eines Ketons:



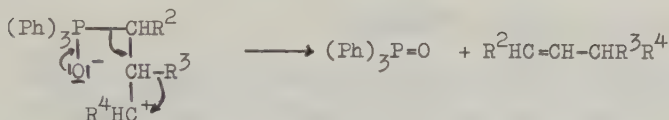
Ist  $\text{R}^1 = \text{Aryl}$ , so bildet sich ein Fünfring-Übergangszustand mit fünfbindigem Phosphor aus, der je nach Art des Substituenten  $\text{R}^2$  auf zwei verschiedene Weisen weiterreagieren kann.



Kann der Rest  $\text{R}^2$  ein Carbanion stabilisieren, so bildet sich über ein Betain ein Cyclopropanderivat und ein Phosphinoxid:



Bei anderen Resten  $R^2$  bildet sich über ein Betain ein Olefin und ein Phosphinoxid:



T. Denzel gelang es, ein thermisch stabiles Phospholan darzustellen<sup>1</sup>, dessen Reaktionen im Verlauf dieser Arbeit untersucht werden.

## B.2 Struktur- und Bindungsverhältnisse in Cyclopropanderivaten

Das Bindungsproblem im Cyclopropan reicht bis zu dessen erstmaligen Darstellung durch Freud im Jahre 1881 zurück. Aus den chemischen Eigenschaften war bekannt, daß Cyclopropan eher einem Olefin gleicht, als einem gesättigten Alkan. Spektroskopische Methoden vervollkommeten später die Erkenntnisse auf diesem Gebiet. Erste Untersuchungen über die Bindungsverhältnisse in Cycloalkanen stammen von Baeyer, jedoch reicht dessen Spannungstheorie nicht aus, um das Cyclopropan exakt zu beschreiben. Durch die Entwicklung der VB- und MO-Theorie gelang es Coulson und Moffitt bzw. Walsh, allgemein anerkannte Bindungsmodelle für das Cyclopropan aufzustellen.

In jüngster Zeit durchgeführte LCAO-SCF-Rechnungen und Photoelektronenspektren trugen zu einer weiteren Vertiefung der Erkenntnisse bei.

## B.2.1 Bindungsmodelle für das Cyclopropan

### B.2.1.1 Das Walsh'sche Modell

Im Walsh'schen Modell sind die drei Kohlenstoffatome  $sp^2$ -hybridisiert. Die C-C-Bindungen werden einmal durch die drei nicht hybridisierten p-Orbitale gebildet, die in der Dreiringebene liegen; zum anderen besteht noch eine starke zentrale Bindung durch die Überlappung je eines  $sp^2$ -Hybridorbitals in der Mitte der Cyclopropanebene. Die C-H-Bindungen werden von den restlichen  $sp^2$ -Orbitalen betätigt<sup>53</sup>.

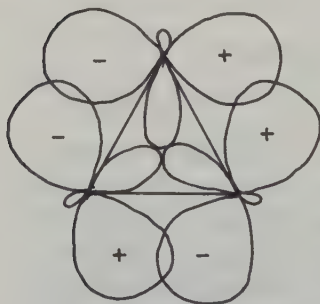


Abb. 1: Walsh'sches Modell für das Cyclopropan

Aus Abb. 1 erkennt man, daß an einer Stelle des p-Überlappungssystems eine Konjugationsschwelle auftritt, an der antibindender Charakter vorliegt.

Die sechs Elektronen der C-C-Bindungen besetzen drei Grundzustände, von denen die zwei oberen entartet sind:

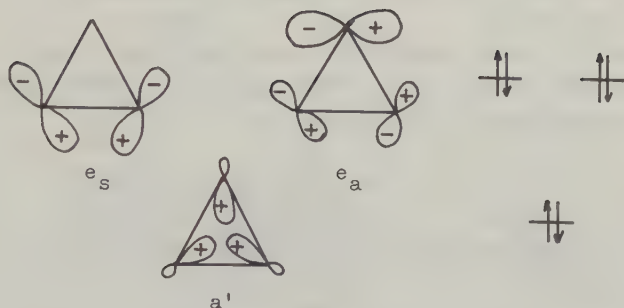


Abb. 2: Elektronenverteilung im Walsh'schen Modell

#### B.2.1.2 Das Coulson-Moffitt'sche Modell<sup>54</sup>

Dieses Modell, das wegen der Annahme gebogener Bindungen auch "Bent-Bond-Modell" genannt wird, erfordert einen wesentlich höheren mathematischen Aufwand als das Walsh'sche Modell und wurde inzwischen mehrfach verbessert<sup>55-57</sup>.

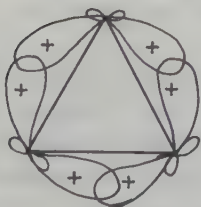


Abb. 3: Bent-Bond-Modell des Cyclopropan

Die optimale Konformation erhält man, wenn die C-C-Bindungen durch  $sp^5$ -hybridisierte Orbitale und die C-H-Bindungen durch  $sp^2$ -Orbitale gebildet werden. Der

Winkel zwischen den Achsen der  $sp^5$ -Hybridorbitale beträgt  $101^{\circ}32'$ , was einer Biegung der Bindungen um  $20^{\circ}46'$  entspricht.

Die " $sp^5$ "-Orbitale entstehen durch Kombination eines  $sp^2$ -Orbitals ( $2/3$  p-,  $1/3$  s-Anteil) mit dem nicht hybridisierten p-Orbital ( $3/3$  p-Anteil):

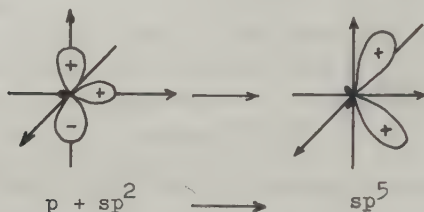


Abb. 4:  $sp^2$ -Hybridisierung im Bent-Bond-Modell

Es läßt sich zeigen, daß das Walsh'sche Modell durch mathematische Transformation in das Bent-Bond-Modell überführbar ist<sup>58</sup>.

#### B.2.1.3 LCAO-Modell für das Cyclopropan

Die Kombination aller reinen, d.h. nicht hybridisierten Atomorbitale von Kohlenstoff und Wasserstoff nach der LCAO-SCF-Methode von Roothaan<sup>59</sup> wurde von Lipscomb für das Cyclopropan durchgeführt<sup>60</sup>.

Durch die Anwendung der Photoelektronenspektroskopie<sup>61</sup> gelingt es, die Ionisationspotentiale der einzelnen MO's und dadurch deren energetische Reihenfolge direkt zu messen. Dadurch ergibt sich für die besetzten Orbitale im Cyclopropan folgende MO-Folge<sup>61</sup>:

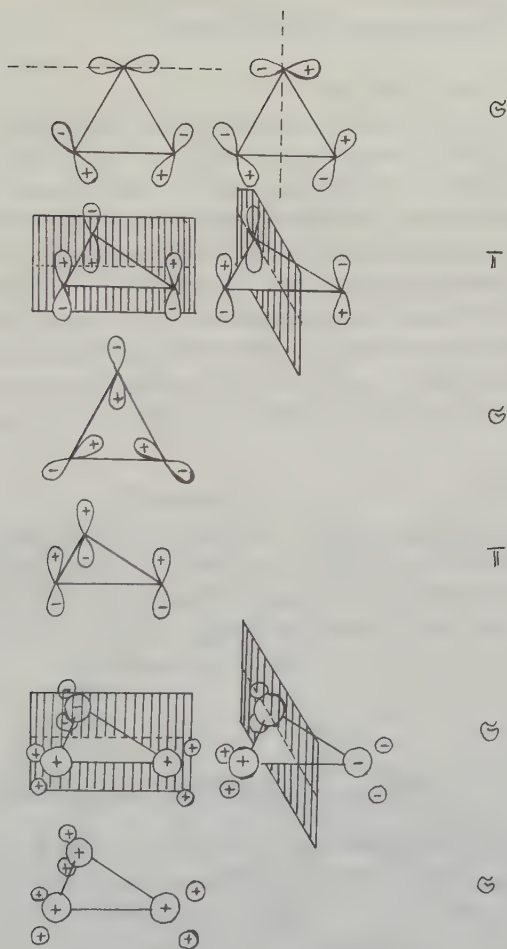


Abb. 5: MO-Schema von Cyclopropan (besetzte Orbitale)  
(nach D. W. Turner, Lit. 61)

#### B.2.1.4 Bindungsmodelle für Spiropentane und Cyclopropylidenverbindungen<sup>58</sup>

Da die chemischen und vor allem physikalischen Eigenschaften der Cyclopropanderivate (s.u.) durch das Walsh'sche Modell besser beschrieben werden können als durch das Bent-Bond-Modell, wird das erstere für die weiteren Darstellungen verwendet. Die obersten besetzten Zustände des Walsh'schen Modells entsprechen außerdem denen des LCAO-MO-Modells.

Im folgenden sollen nun Modelle für Spiropentane und Cyclopropylidenverbindungen erstellt werden, Verbindungsklassen, die im Laufe der Arbeit mit Hilfe von Cycloalkylidentriphenylphosphoranen dargestellt werden.

##### a) Spiropentane

Nach dem Walsh'schen Modell ist das zentrale C-Atom  $sp$ -hybridisiert, wobei die  $sp$ -Hybridorbitale mit  $sp^2$ -Orbitalen der anderen C-Atome die inneren Bindungen ausbilden. Die übrigen C-C-Bindungen werden wieder durch nicht hybridisierte  $p$ -Orbitale gebildet.

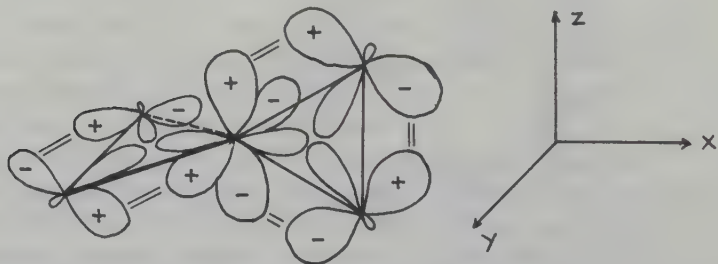


Abb. 6: Walsh'sches Modell für das Spiropentane

Die beiden Ringebenen stehen aufeinander senkrecht. Die x-Achse in Abbildung 6 bildet eine vierzählige Drehsymmetrieachse ( $S_4$ ).

#### b) Cyclopropylidenverbindungen

In Cyclopropylidenverbindungen ist das C-Atom mit der exocyclischen Doppelbindung ebenfalls  $sp$ -hybridisiert. Das freie  $p$ -Orbital in der Ringebene betätigt die Cyclopropan-C-C-Bindungen, das senkrecht dazu stehende freie  $p$ -Orbital die  $\pi$ -Bindung der exocyclischen Doppelbindung. Die Dreiringebene steht also auf der  $\pi$ -Bindungsebene senkrecht.

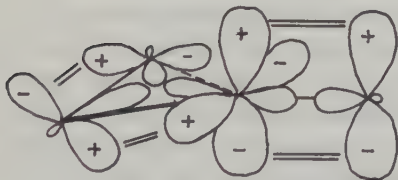


Abb. 7: Walsh'sches Modell für Cyclopropylidenverbindungen

#### B.2.2 Chemische und Physikalische Eigenschaften

Durch das Walsh'sche Modell lassen sich die chemischen und physikalischen Eigenschaften von Cyclopropanderivaten sehr gut erklären.

Der Hybridisierungsgrad wird experimentell durch die chemische Reaktivität, die C-H-Bindungslänge<sup>62</sup>, den HCH-Bindungswinkel<sup>62</sup>, die C-H-Schwingungsfrequenz<sup>63</sup> und die  $^{13}\text{C}$ -H-Kopplungskonstante<sup>64,65</sup> bestätigt. Auch die Ringstromeffekte, die durch die NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden können<sup>64,66</sup>, finden durch das

Walsh'sche Modell eine Erklärung.

Wichtigste chemische Konsequenz aus dem Walsh'schen Modell ist die Fähigkeit des Dreirings zur Pseudokonjugation von Cyclopropylgruppen mit<sup>67</sup>:

- a)  $\pi$ -Elektronen von C=C- oder allgemein C=A-Doppelbindungen (A = Heteroatom)<sup>68-76</sup>,
- b) p-Elektronen  $\alpha$ -ständiger Radikalzentren,<sup>67</sup>
- c) p-Orbitalen  $\alpha$ -ständiger Carbeniumionen<sup>77,78</sup>,
- d) quasi- $\pi$ -Elektronen von weiteren Cyclopropanen<sup>67</sup>,
- e) d-Orbitalen von Heteroatomen (vgl. Kap. C.1)

Stereochemische Voraussetzung für die Möglichkeit einer derartigen Konjugation ist, daß das leere oder besetzte  $\alpha$ -ständige  $\pi$ -Orbital parallel zur Ringebene liegt, da nur dann das  $\pi$ -Orbital mit dem Walsh'schen Orbital am Cyclopropankohlenstoffatom in Wechselwirkung treten kann<sup>79</sup>. Durch NMR-<sup>77</sup> und vor allem Photoelektronenspektroskopie<sup>73</sup> kann nachgewiesen werden, daß von den beiden möglichen Konformationen "bisected" und "perpendicular" tatsächlich die erstere vorliegt. Durch erzwungene Torsionsstörungen erzielt man eine Abschwächung des Konjugationseffektes<sup>80</sup>.



Newman-Projektion



Abb. 8: Mögliche Konformationen bei der Konjugation von Cyclopropylgruppen mit p-Orbitalen

# C.==S.p.e.z.i.e.l.l.e.r==T.e.i.l

## C.1 Das Cyclopropylidentriphenylphosphoran

### C.1.1 Allgemeine Betrachtungen

Das Cyclopropylidentriphenylphosphoran, dessen Reaktionen bereits von H. J. Bestmann und T. Denzel untersucht wurden<sup>1,81</sup>, ist theoretisch eine sehr interessante Verbindung, da sie gestattet, die Konjugationsmöglichkeiten von Walsh'schen Orbitalen mit d-Orbitalen von Heteroatomen zu untersuchen.

Aus n- bzw. iso-Alkylidentriphenylphosphoranen weiß man, daß die P-C-Bindungslänge zwischen der einer P-C-Einfachbindung und einer P=C-Doppelbindung liegen<sup>32,82-88</sup>.

Dieser partielle Doppelbindungscharakter wird hervorgerufen durch die Beteiligung der 3d-Orbitale des Phosphors.

Prinzipiell gibt es zwei Möglichkeiten für die d-Beteiligung des Phosphors<sup>32</sup>:

- a) bei tetraedrischer Hybridisierung des Phosphors (Abb. 9a)
- b) bei trigonal-bipyramidalen Hybridisierung; hier muß man noch zwischen d-Beteiligung aus axialer oder äquatorialer Position unterscheiden (Abb. 9b).

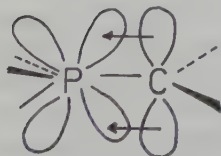


Abb. 9a: d-p-Überlappung bei tetraedrisch hybridisiertem Phosphor



Abb. 9b: d-p-Überlappung bei trigonal-bipyramidaler Hybridisierung des Phosphors

Von den bisher röntgenspektroskopisch untersuchten Phosphoryliden weiß man jedoch, daß der Phosphor tetraedisch von seinen Liganden umgeben ist<sup>82-88</sup>.

Nach den theoretischen Berechnungen der Modells substanz  $H_3P=CH_2$  von R. Hoffmann<sup>32</sup> gibt es für das Methylenphosphoran außer dieser normalen "out-of-plane"-Wechselwirkung zwischen dem  $p_z$ -Orbital des Kohlenstoffs und dem  $d_{xz}$ -Orbital des Phosphors noch eine "in-plane"-Wechselwirkung in der  $CH_2$ -Ebene zwischen dem  $d_{xy}$ -Orbital des Phosphors und einem bindenden Orbital der  $CH_2$ -Gruppe mit gleicher Symmetrie.

Dieser hyperkonjugative Elektronentransfer von der Methylengruppe zum Phosphor wird durch Berechnung der Elektronendichte in den verschiedenen Ebenen bestätigt<sup>32</sup>.

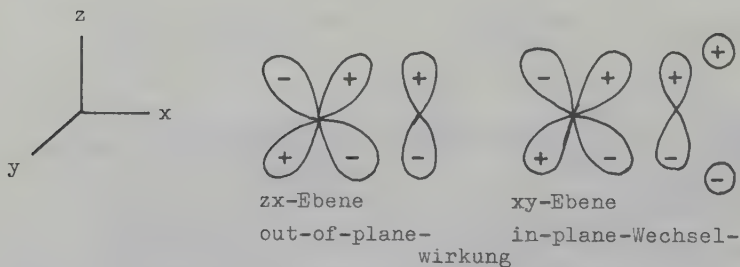


Abb. 10: Wechselwirkungen im Methylenphosphoran

Im Cyclopropylidentriphenylphosphoran sollte dieser Effekt noch verstärkt sein, da eines der beiden obersten besetzten Walsh'schen Orbitale die geeignete Symmetrie besitzt, mit einem d-Orbital des Phosphors in Wechselwirkung zu treten<sup>2</sup>.

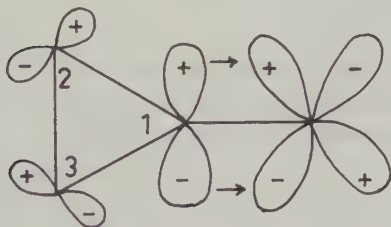


Abb. 11: in-plane-Wechselwirkung im Cyclopropylidentriphenylphosphoran

Diese formelle Elektronenverschiebung vom Cyclopropanring zum Phosphor hat folgende Konsequenzen für die Struktur des Cyclopropylidentriphenylphosphorans:

- a) stärkere und damit kürzere  $P-C^1$ -Bindung;
- b) da zwischen  $C^1$  und  $C^2$  bzw. zwischen  $C^1$  und  $C^3$  bindende Wechselwirkungen vorliegen, werden diese durch den Elektronendichteabzug gelockert und damit länger;
- c) der antibindende Charakter zwischen  $C^2$  und  $C^3$  wird verringert und damit die  $C^2-C^3$ -Bindung verstärkt bzw. verkürzt.

Durch EOMO-Rechnungen wird bestätigt, daß der in-plane-Effekt im Cyclopropylidentriphenylphosphoran wesentlich stärker ist als im Isopropylidentriphenylphosphoran. Für die Bindungsabstände ergeben sich nach dieser Rechenmethode folgende Werte in Å<sup>2</sup>:

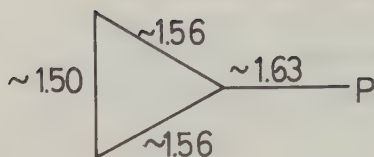


Abb. 12: berechnete Bindungsabstände im Cyclopropylidenphosphoran

Für die normale out-of-plane-Wechselwirkung gibt es für das Cyclopropylidentriphenylphosphoran bezüglich der Hybridisierung am Kohlenstoff folgende zwei Möglichkeiten:



Abb. 13: Möglichkeiten für die out-of-plane-Wechselwirkung im Cyclopropylidentriphenylphosphoran

Um zwischen beiden Möglichkeiten unterscheiden zu können, muß man verschiedene Faktoren berücksichtigen.

#### a) C,H-Acidität von Cyclopropan

Durch Halogen-Lithium-Austauschversuche wurde gezeigt, daß die Protonen des Cyclopropans wesentlich acider sind als die primären oder sekundären Protonen in n-Alkanen<sup>89,90</sup>. Ihre Acidität ist vergleichbar mit der von Phenyl- und Vinylprotonen. Dieser Effekt läßt sich qualitativ durch die Molekülgeometrie erklären, da die verkleinerten Bindungswinkel in kleinen Cycloalkanen die Ausbildung eines Carbanions begünstigen<sup>91</sup> S.64. Vergrößert man die Kohlen-

stoffanzahl der Ringe, so nimmt die Acidität der Protonen stark ab, was durch Geschwindigkeitsmessung der basenkatalysierten Enttritiierung von Cycloalkanen bewiesen wurde<sup>92,93</sup>:

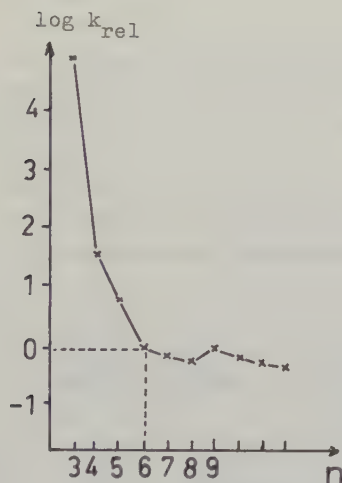
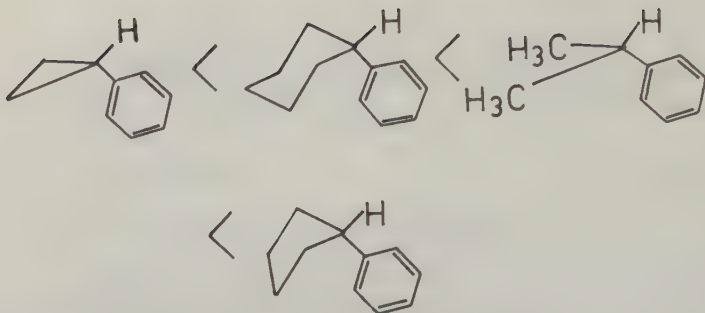


Abb. 14: Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit der basenkatalysierten Enttritiierung von der Ringgröße n (Sechsringrelativgeschw.=1)

#### b) p-mesomere Effekte

Durch ein benachbartes p-Orbital wird ein Carbanion wesentlich stabilisiert; dieser Effekt ist am größten, wenn das Carbanion planar ist, d.h. wenn sich das freie Elektronenpaar ebenfalls in einem p-Orbital befindet. In kleinen Ringen ist diese Einebnung jedoch durch die auftretende Ringspannung erschwert, wenn nicht sogar verhindert (Cyclopropyl-Metall-Verbindungen bewahren ihre Konfiguration selbst bei Raumtemperatur (94,95)). Aus diesem Grund steigt die C,H-Acidität vom Cyclopropylbenzol über das Phenylcyclohexan, Cumol zum Phenylcyclopentan an, entsprechend der Erfahrung, daß der Fünfring die trigonale Einebnung eines seiner Zentren unterstützt, während sich Dreiring und Sechsring dem widersetzen<sup>91</sup>.



Cyclopropylderivate mit p-mesomeriefähigen Liganden bleiben also in ihrer Acidität hinter den entsprechenden Isopropylverbindungen zurück



$X = \text{COCH}_3^{96,97}, \text{COPh}^{96,97}, \text{COO}^-^{98}, \text{NO}_2^{96,99}$

Eine Ausnahme machen nur die Nitrilgruppe<sup>100</sup> und die Alkynylgruppe<sup>101</sup>.

Sind dem carbanionischem Zentrum Heteroatome mit nicht-bindenden Elektronenpaaren benachbart, so scheinen infolge abstoßender Wechselwirkungen ("lone-pair-repulsion") die tetragonal-pyramidalen Spezies energieärmer zu sein als die trigonal-planaren<sup>102,103</sup>.

### c) d-mesomere Effekte

Leere d-Orbitale können praktisch in jeder Raumrichtung zur Verfügung gestellt werden, das Zustandekommen von d-Mesomerie ist also nicht an geometrische Vorbedingungen geknüpft. Eine Überlappung mit einem carbanionischem Orbital ist z.B. sogar dann möglich, wenn

sich dieses in einer Brückenkopfposition befindet<sup>104,105</sup>.

Mehrere Anzeichen sprechen dafür, daß mesomeriestabilisierte Carbanionen eine pyramidal-gewinkelte Konfiguration, wenn auch mit abgeflachter Winkelung, bevorzugen<sup>91</sup>. Die alternative planare Struktur scheint auf den ersten Blick aufgrund der beidseitig starken  $d_{\pi}-p_{\pi}$ -Überlappung attraktiver zu sein. Sie ist jedoch möglicherweise wegen der ekliptischen Ausrichtung der einen Hälfte des carbanionischen p-Orbitals zu einer vom Heteroatom ausgehenden  $\sigma$ -Bindung im Nachteil.

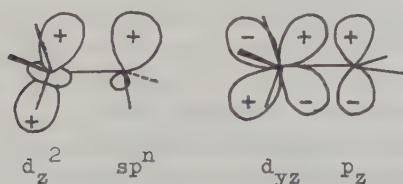


Abb. 15: gewinkelte und planare Konfiguration eines d-mesomeriestabilisierten Carbanions

Nach Berücksichtigung all dieser Effekte sollte man also erwarten, daß sich das Cyclopropylidentriphenylphosphoran entsprechend der C,H-Acidität der Cyclopropanprotonen, die durch den benachbarten positiv geladenen Phosphor noch verstärkt ist, und der stabilisierenden in-plane-Wechselwirkung leicht bildet. Durch die auftretenden Ringspannungseffekte sollte sich das freie carbanionische Elektronenpaar jedoch in einem annähernd  $sp^2$ -hybridisierten Orbital befinden. Das Carbanion sollte also pyramidalgewinkelt sein und in einer "bisected"-Konfiguration vorliegen.

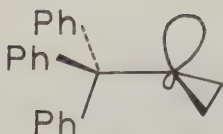


Abb. 16: gewinkelte Konfiguration des Cyclopropylidetriphenylphosphorans

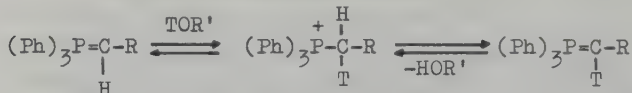
Auskunft über die Bildungstendenz gibt der H/D-Austausch am Cyclo- im Vergleich zum Isopropyltriphenylphosphoniumbromid.

Auskunft über die Molekülgeometrie gibt das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des Cyclopropylidetriphenylphosphorans.

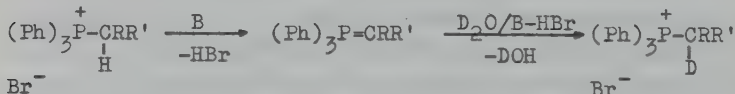
### C.1.2 H/D-Austausch am Cyclo- und Isopropyltriphenylphosphoniumbromid

In der Literatur sind präparative Verfahren sowohl zum H/T-Austausch<sup>106</sup> als auch zum H/D-Austausch<sup>107</sup> an Phosphoniumsalzen bzw. Phosphoryliden beschrieben.

Der Isotopenaustausch an Alkylidetriphenylphosphoranen gelingt mit deuteriertem bzw. tritiiertem Alkohol über das Phosphoniumalkoholat<sup>106</sup>:



Der Isotopenaustausch an Phosphoniumsalzen erfolgt mit katalytischen Mengen Base (z.B. Natriumcarbonat) in  $\text{D}_2\text{O}$  bzw. HOT über die korrespondierenden Ylide<sup>107</sup>:



Durch Messung der (relativen oder absoluten) Reaktionsgeschwindigkeit des H/D- bzw. H/T-Austausches lassen sich Substituenteneffekte direkt vergleichen. In jüngerer Zeit erschienen mehrere Arbeiten, in denen die Reaktivität von Cyclopropyl- mit den entsprechenden Isopropylverbindungen über die Messung der H/D-Austauschgeschwindigkeit verglichen werden<sup>96-101</sup>.

Es sollte also auch möglich sein, die Bildungsgeschwindigkeit von i-Propyliden- und Cyclopropylidetriphenylphosphoran miteinander zu vergleichen.

Als zweckmäßigstes Reaktionsmedium hat sich Tetra-deuteromethanol/Natriumtrideuteromethanolat erwiesen. Die Deuterierung ließ sich quantitativ durch die Abnahme des  $\alpha$ -H-Signals im NMR-Spektrum verfolgen, wenn man die ganze Reaktion im NMR-Röhrchen ablaufen ließ.

Die folgenden Tabellen geben Auskunft über den zeitlichen Ablauf der Deuterierungsreaktionen:

Tab. 2: H/D-Austausch am Cyclopropyltriphenylphosphoniumbromid

| Zeit t<br>(min) | Integrationsverhältnis | x (% Umsatz) |
|-----------------|------------------------|--------------|
| 0               | 4.0 : 8 : 8            | 0.0          |
| 10              | 3.5 : 8 : 8            | 12.5         |
| 30              | 2.5 : 8 : 8            | 37.5         |
| 53              | 2.2 : 8 : 8            | 45.0         |
| 78              | 1.6 : 8 : 8            | 60.0         |
| 103             | 1.1 : 8 : 8            | 72.5         |
| 145             | 0.7 : 8 : 8            | 82.5         |
| 203             | 0.0 : 8 : 8            | 100.0        |

Tab. 3: H/D-Austausch am Isopropyltriphenylphosphoniumbromid

| Zeit t (min) | Integrationsverhältnis | x (% Umsatz) |
|--------------|------------------------|--------------|
| 0            | 4.0 : 12 : 12          | 0.0          |
| 15           | 3.6 : 12 : 12          | 10.0         |
| 36           | 3.3 : 12 : 12          | 16.8         |
| 62           | 2.9 : 12 : 12          | 27.5         |
| 93           | 2.5 : 12 : 12          | 37.5         |
| 113          | 2.2 : 12 : 12          | 45.0         |
| 155          | 2.0 : 12 : 12          | 50.0         |

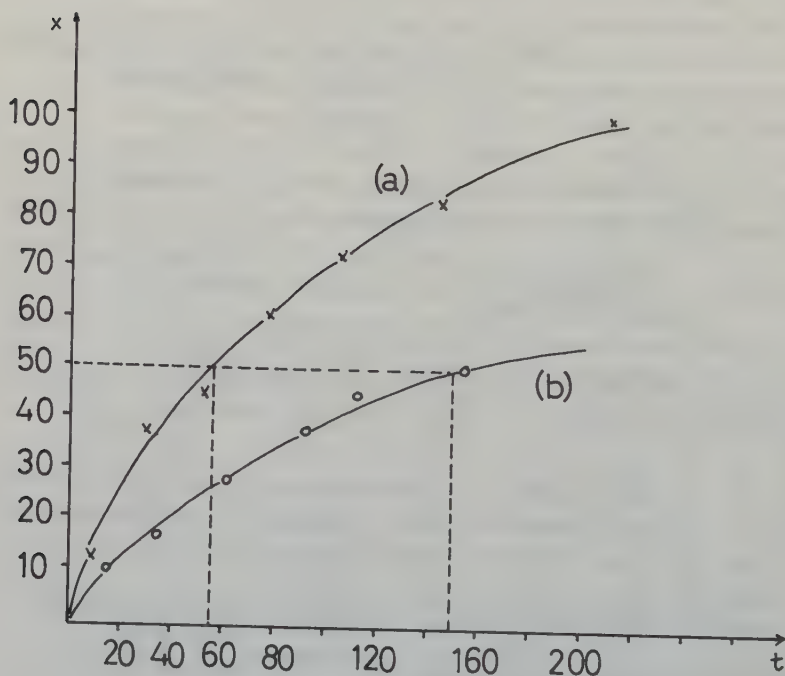


Abb. 17: Zeitlicher Verlauf des H/D-Austausches  
 (a): Cyclopropyltriphenylphosphoniumbromid  
 (b): Isopropyltriphenylphosphoniumbromid

Aus der graphischen Darstellung (Abb. 17) ergeben sich folgende Halbwertszeiten:

Cyclopropyltriphenylphosphoniumbromid:  $t_{1/2} = 56 \text{ min}$

Isopropyltriphenylphosphoniumbromid:  $t_{1/2} = 150 \text{ min}$

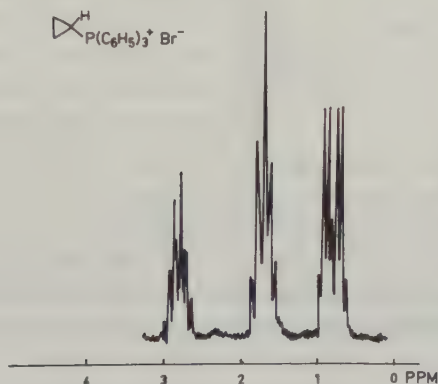


Abb. 18 a:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (100 MHz) von 1-H-Cyclopropyltriphenylphosphoniumbromid

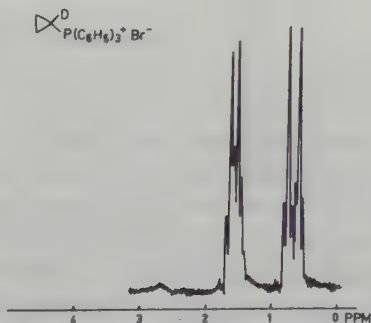


Abb. 18 b:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (100 MHz) von 1-D-Cyclopropyltriphenylphosphoniumbromid

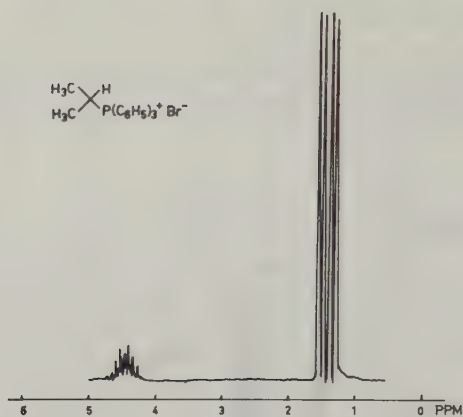


Abb. 18 c:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (100 MHz) von 1-H-Isopropyltriphenylphosphoniumbromid

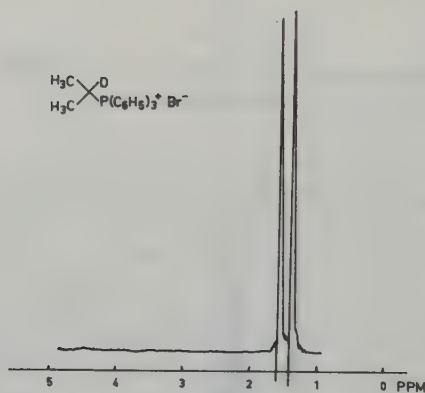


Abb. 18 d:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (100 MHz) von 1-D-Isopropyltriphenylphosphoniumbromid

Geht man davon aus, daß die relative Bildungsgeschwindigkeit des Cyclopropylidentriphenylphosphorans gegenüber der des Isopropylidentriphenylphosphorans von folgenden Faktoren abhängt:

- a) geschwindigkeitserhöhende Faktoren
  - größere C,H-Acidität
  - in-plane-Wechselwirkungsmöglichkeit
  - geringere sterische Hinderung
- b) geschwindigkeitshemmende Faktoren
  - Ringspannungseffekte,

so kann man aufgrund der experimentellen Ergebnisse sagen, daß die geschwindigkeitserhöhenden Faktoren überwiegen. Den geringsten Einfluß dürften dabei die sterischen Effekte haben, da sich Cyclopropyl- und Isopropylgruppen nicht wesentlich in ihrer Raumerfüllung unterscheiden.

### C.1.3 Darstellung von salzfreiem Cyclopropylidentriphenylphosphoran

#### C.1.3.1 Im Molverhältnis 1:1

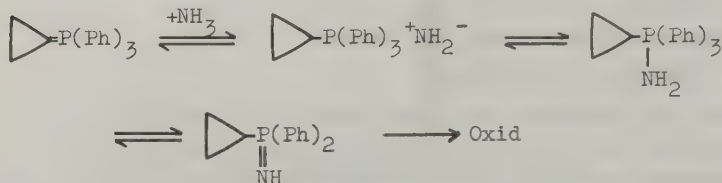
##### a) in flüssigem Ammoniak

Stellt man das Cyclopropylidentriphenylphosphoran mit Natriumamid in flüssigem Ammoniak im Molverhältnis 1:1 dar, so erhält man nach dem Abdampfen des Ammoniaks einen dunkelbraunen öligen Rückstand, aus dem man wechselnde Mengen Triphenylphosphin, Cyclopropyldiphenylphosphinoxid und Phosphoniumsalz isolieren kann. Beim Aufnehmen in absoluten Lösungsmitteln erkennt man keine Ylidfarbe mehr.

Das Auftreten von Cyclopropyldiphenylphosphinoxid (absolute Lösungsmittel und Ausschluß von Luftfeuch-

tigkeit vorausgesetzt) kann man folgendermaßen erklären:

Das intermediär entstehende Phosphoran steht mit dem Lösungsmittel Ammoniak in einem Säure-Base-Gleichgewicht. Betrachtet man Ammoniak als wasserähnliches Lösungsmittel, so entspräche diese Reaktion einer Ammonolyse des Phosphorans:



Ähnliche Amino- bzw. Iminophosphorane wurden bereits von G. Kavalieratos beschrieben.<sup>108</sup>

Auf die Entstehung des Triphenylphosphins wird später eingegangen.

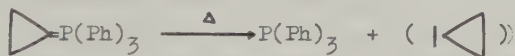
#### b) in Tetrahydrofuran

R. Köster hat zur Darstellung der wesentlich instabileren Trialkylalkylidenphosphorane eine Methode entwickelt, die die Verwendung von frisch dargestelltem, trockenem Natriumamid in siedendem THF vorsieht<sup>109</sup>. Wendet man diese Methode auf das Cyclopropyltriphenylphosphoniumbromid an, so entweicht aus der siedenden Reaktionsmischung 95 % Ammoniak (bestimmt durch Titration mit n/10 Schwefelsäure gegen Mischindikator). Das Filtrat der Reaktionsmischung weist jedoch keine Ylidfarbe auf, ein durchgeführter Tüpfeltest auf Triphenylphosphin<sup>110</sup> ist stark positiv und mit Methyljodid läßt sich öliges Methyltriphenylphosphoniumjodid gewinnen.

Für die Entstehung des Triphenylphosphins gibt es zwei Möglichkeiten:

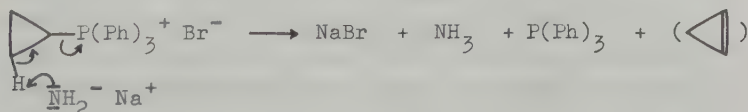
(1) thermischer Zerfall des intermediär gebildeten  
Cyclopropylidentriphenylphosphorans

Nach den Ergebnissen von T. Denzel zerfällt nach der Lithiumphenylmethode dargestelltes Cyclopropylidentriphenylphosphoran beim trockenen Erhitzen in Triphenylphosphin und Cyclopropylcarben, das diverse Folge-reaktionen eingeht (unter anderem eine Umlagerung zum Allen)<sup>1</sup>. Es besteht die Möglichkeit, daß salzfreies Cyclopropylidentriphenylphosphoran bereits in Lösung so instabil ist, daß es bei der Siedetemperatur des THF zerfällt



(2) B-Eliminierung durch Hoffmann-Abbau

Das Amidion könnte als zweite Möglichkeit an einem B-Proton angreifen und in einem Hoffmann-Abbau Triphenylphosphin eliminieren. Es konnte jedoch kein Cyclopropen gefaßt werden, ein solches müßte jedoch unter diesen Reaktionsbedingungen (Ammoniak, polares Lösungsmittel, Hitze) sofort polymerisieren.



Durch die Acidität des  $\alpha$ -Protons kann man die Möglichkeit eines B-Angriffs im Sinne eines Hoffmann-Abbaus ausschließen.

Rührt man eine Suspension von äquimolaren Mengen Natriumamid und Cyclopropyltriphenylphosphoniumbromid in THF bei Raumtemperatur, so bildet sich langsam eine gelbgrüne Lösung von Cyclopropylidentriphenylphosphoran, die nach mehreren Stunden von ungelösten Produkten ab-

filtriert werden kann. Eine Probe mit Methyljodid umgesetzt, ergibt das erwartete 1-Methylcyclopropyl-1-triphenylphosphoniumjodid.

Erhitzt man eine weitere Probe der klaren Lösung, so ist nach einiger Zeit der Phosphintest wieder positiv. Von den oben genannten Möglichkeiten der Phosphinbildung trifft also der thermische Zerfall zu, da hier kein Salz und keine Base mehr vorhanden sind, die einen Hoffmann-Abbau einleiten könnten.

Nachteile dieser Methode sind erstens die lange Reaktionszeit zwischen Natriumamid und Phosphoniumsalz und zweitens die Bedingung, daß bei durchgeführten Reaktionen nicht erhitzt werden darf, da sonst das entstandene Ylid wieder zerfällt.

#### C.1.3.2 Im Molverhältnis 1:2

Setzt man Cyclopropyltriphenylphosphoniumbromid in flüssigem Ammoniak mit einer doppelt äquivalenten Menge Natriumamid um, so wird das oben beschriebene Ammonolyse-Gleichgewicht so weit nach links verschoben, daß nach dem Abdampfen des Ammoniaks Cyclopropylidentriphenylphosphoran isoliert und in absolutem Benzol aufgenommen werden kann. Jedoch darf man auch bei dieser Methode aus den oben angeführten Gründen nicht zum Sieden erhitzen.

#### C.1.3.3 Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von Cyclopropylidentriphenylphosphoran

Destilliert man das Lösungsmittel im Vakuum langsam ab, so isoliert man das Cyclopropylidentriphenylphosphoran als gelbe, mikrokristalline Masse, die jedoch, im Gegensatz zu anderen kristallisierten instabilen Yliden, auch in trockenem Zustand und unter Stickstoff nur kurze Zeit haltbar ist<sup>111</sup>.

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des Cyclopropylidentriphenylphosphorans in Benzol weist im Bereich über 3,5 ppm (der Bereich darunter wird vom Benzol überdeckt) nur ein stark aufgespaltenes Dublett bei 7,9 ppm mit einer Kopplungskonstanten von  $^3J_{\text{P-H}} = 27 \text{ Hz}$ . Dies bedeutet, daß alle Protonen im Cyclopropanring identisch sind und daher die gleiche chemische Verschiebung haben. Dies ist jedoch nur mit einer Molekülgeometrie zu vereinbaren, bei der das Phosphoratom in der Cyclopropanringebene liegt.

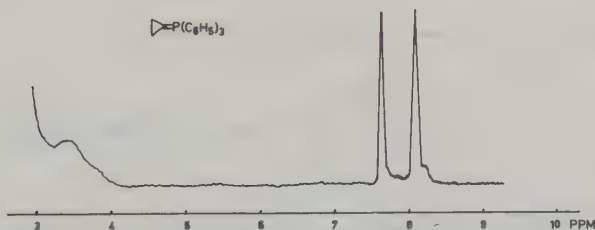


Abb. 19:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des Cyclopropylidentriphenylphosphorans

Den endgültigen Beweis für die ebene Molekülgeometrie muß eine Röntgenstrukturanalyse liefern

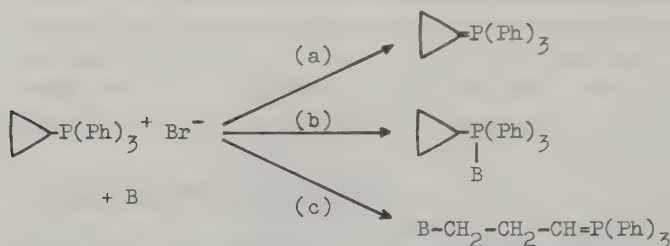
## C.2 Reaktionen von Cyclopropyltriphenylphosphoniumbromid mit Basen

### C.2.1 Reaktionsmöglichkeiten

Nach den bisherigen Ergebnissen gibt es für die Reaktion von Cyclopropyltriphenylphosphoniumbromid

mit Basen drei Möglichkeiten:

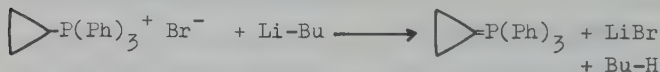
- (a) Abspaltung von Bromwasserstoff unter Bildung von Cyclopropylidentriphenylphosphoran,
- (b) nukleophiler Angriff am positiven Phosphor unter Ausbildung eines pentakovalenten Übergangszustand<sup>29</sup>,
- (c) nukleophiler Angriff der Base an einem B-C-atom unter Ringöffnung und Bildung eines langkettigen Phosphorans<sup>3</sup>.



## C.2.2 Reaktion von Cyclopropyltriphenylphosphoniumbromid mit Lithium-n-butyl

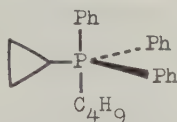
### C.2.2.1 Reaktionsmöglichkeiten

Bei der Umsetzung von Cyclopropyltriphenylphosphoniumbromid mit Lithium-n-butyl in absoluten inerten Lösungsmitteln sollte man die Bildung von Cyclopropylidentriphenylphosphoran erwarten:

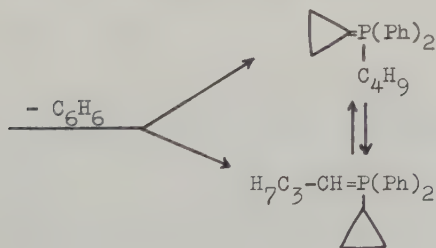


Sollte zu einem bestimmten Prozentsatz (n %) auch ein nukleophiler Angriff des Butylanions am Phosphor

stattfinden, so müßte folgender Übergangszustand mit fünfbindigem Phosphor entstehen:



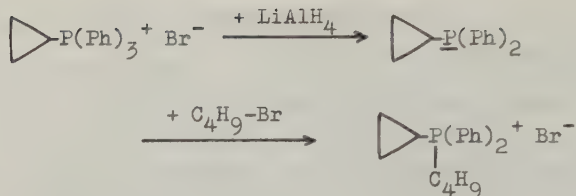
Dieser sollte sich nach Seyferth unter Benzolabspaltung zu einem Phosphoran stabilisieren. Da zwei verschiedene Alkylgruppen vorhanden sind, sind zwei Phosphorane, das Butylidencyclopropyldiphenylphosphoran und das Cyclopropyldenbutyldiphenylphosphoran möglich:



Durch intra- bzw. intermolekulare Wasserstoffübertragung (Umylidierung)<sup>30,31,32,109</sup> lassen sich diese beiden Phosphorane ineinander überführen.

Um die Lage dieses Gleichgewichtes zu untersuchen, wurde aus dem Cyclopropylbutyldiphenylphosphoniumbromid ein Ylid hergestellt und anhand von Umsetzungen charakterisiert.

Zu diesem Phosphoniumsalz gelangt man, wenn man Cyclopropyltriphenylphosphoniumbromid mit Lithiumaluminiumhydrid zum Cyclopropyldiphenylphosphin reduziert und dieses mit n-Butylbromid umsetzt:



Stellt man aus diesem Salz nach der Kalium-tert.-butylat-Methode das Ylid her und setzt dieses in einer Wittig-Reaktion mit Benzaldehyd um, so isoliert man als einziges Olefinprodukt das 1-Phenyl-penten(1) und Cyclopropyldiphenylphosphinoxid:

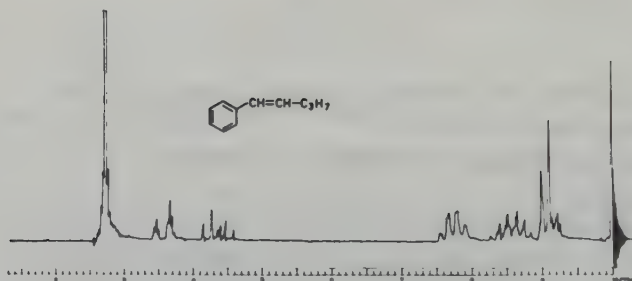
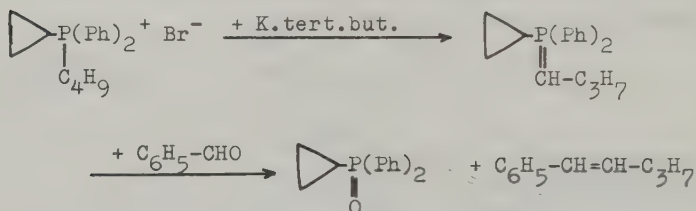
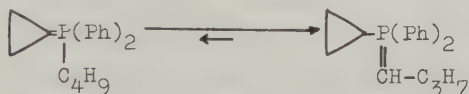


Abb. 20: NMR-Spektrum von 1-Phenyl-penten(1)

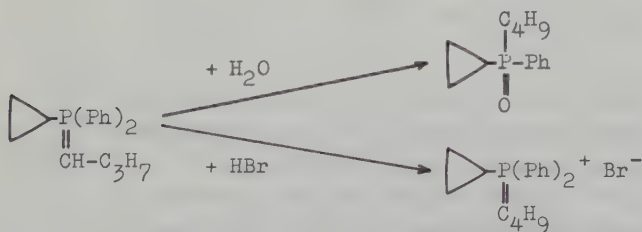
Da kein Benzyldencyclopropan bzw. Butyldiphenylphosphinoxid isoliert werden konnten, kann man sagen, daß das mögliche Phosphorangleichgewicht auf der Seite des Butyldencyclopropyldiphenylphosphorans liegt:



Es ist jedoch nicht auszuschließen, daß im Gleichgewicht geringe Mengen Cyclopropyldibutylphosphorans vorliegen, das System aber nur aus der Butyldencyclopropyldiphenylphosphoran-Form heraus reagiert.

Um einen Vergleich zu den weiter unten zu beschreibenden Reaktionen zu haben, wurde das Ylid noch mit Wasser und Bromwasserstoff umgesetzt.

In beiden Fällen konnten die erwarteten Produkte, nämlich das Cyclopropylbutylphenylphosphinoxid bzw. das Butylcyclopropyldiphenylphosphoniumbromid in hohen Ausbeuten isoliert werden:



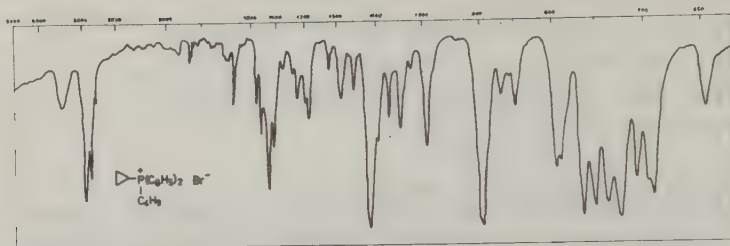


Abb. 21: IR-Spektrum des Cyclopropylbutyldiphenylphosphoniumbromids

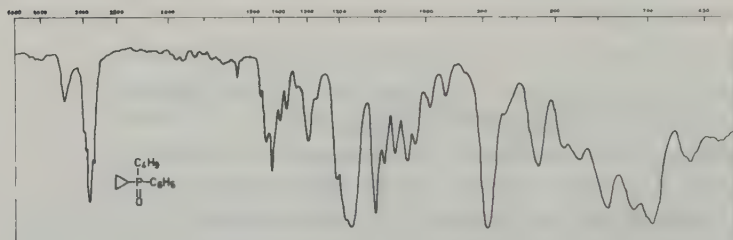


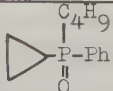
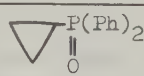
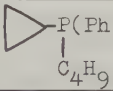
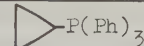
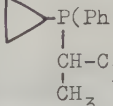
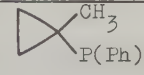
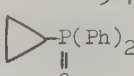
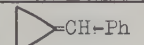
Abb. 22: IR-Spektrum des Cyclopropylbutylphenylphosphinoxids

Aus dem oben beschriebenen Übergangszustand mit fünfbindigem Phosphor sollte also das Butyliden-cyclopropyldiphenylphosphoran entstehen.

In diesem Fall müßten jedoch bei Folgereaktionen in den Reaktionsprodukten n% solche zu finden sein, die sich von diesem Phosphoran ableiten.

Bei Umsetzungen mit Wasser, Bromwasserstoff, Methyljodid und Benzaldehyd müßten also folgende Produkte entstehen:

Tab. 4: Erwartete Reaktionsprodukte bei Annahme eines nukleophilen Angriffes auf den Phosphor

| Reaktions-partner | n %                                                                                                                           | (100 - n) %                                                                                                  |
|-------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| H <sub>2</sub> O  |                                              |                             |
| HBr               |                                              |                             |
| CH <sub>3</sub> J |                                              |                             |
| Ph-CHO            | Ph-CH=CH-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub><br>+  | <br>+ (Ph) <sub>3</sub> P=O |

Die Phosphinooxide, die bei den Reaktionen gebildet werden können, lassen sich gaschromatographisch über eine Chromosorb/SE 30 -Säule bei 250°C analytisch trennen<sup>112</sup>. Diese Methode ermöglicht es, auch Spuren von Oxiden in einem Gemisch zu erkennen.

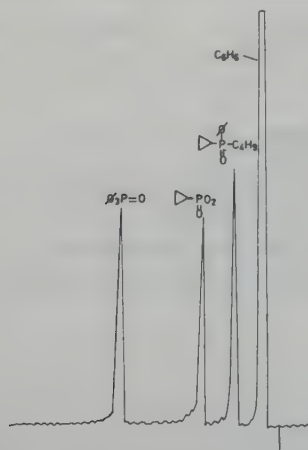


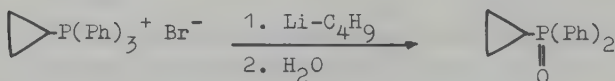
Abb. 23: Gaschromatogramm des Phosphinooxidgemisches

### C.2.2.2 Experimentelle Befunde

Um für jede durchgeführte Reaktion gleiche Voraussetzungen zu erhalten, wurde eine größere Menge der Ylidlösung hergestellt und in einem kalibrierten Schlenkrohr unter Stickstoff aufbewahrt. Vor jeder Umsetzung wurde eine entsprechende Menge entnommen. Mit Hilfe eines Gilman-Farbtests<sup>113</sup> konnte bewiesen werden, daß in der Lösung keine reaktiven metallorganischen Verbindungen mehr vorlagen, die eine Verfälschung der Ergebnisse hätten bewirken können.

#### a) Umsetzung mit Wasser

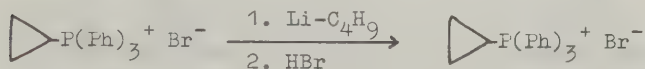
Wird ein Teil der Ylidlösung mit Wasser zersetzt, so erhält man nach dem Aufarbeiten der organischen Phase ein Phosphinoxid, dessen Gaschromatogramm nur den Peak von Cyclopropyldiphenylphosphinoxid neben geringen Spuren von Cyclopropylbutylphenylphosphinoxid und Triphenylphosphinoxid aufweist. Nach dem Umkristallisieren aus Cyclohexan kann das Oxid anhand von Vergleichsspektren und Mischschmelzpunkt mit authentischem Material endgültig als Cyclopropyldiphenylphosphinoxid identifiziert werden. Die Vergleichssubstanz erhält man durch alkalische Verseifung von Cyclopropyltriphenylphosphoniumbromid.



#### b) Umsetzung mit Bromwasserstoff

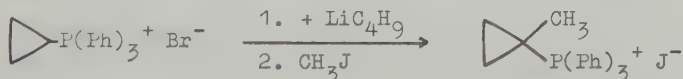
Leitet man in die Ylidlösung trockenen Bromwasserstoff ein, so scheidet sich unter Entfärbung ein kristallines Salz ab, dessen Spektren und Schmelzpunkt mit denen des Cyclopropyltriphenylphosphonium-

bromids übereinstimmen. Zur Prüfung auf Einheitlichkeit des Produkts wurde das Salz alkalisch verseift und das entstandene Phosphinoxid gaschromatographisch analysiert. Es ließ sich nur Cyclopropyldiphenylphosphinoxid nachweisen.



c) Umsetzung mit Methyljodid

Zur weiteren Untersuchung der Ylidlösung wurde diese mit Methyljodid umgesetzt. Unter Entfärbung entsteht ein öliges Phosphoniumsalz, das nach einiger Zeit kristallin wird. Mit Hilfe des NMR-Spektrums kann es als 1-Methylcyclopropyl-1-triphenylphosphoniumjodid identifiziert werden. Ein Mischschmelzpunkt mit der aus salzfreiem Cyclopropylidentriphenylphosphoran und Methyljodid erhaltenen Vergleichssubstanz zeigte keine Depression.



d) Umsetzung mit Benzaldehyd

Da alle drei bisher durchgeführten Reaktionen die Anwesenheit von Cyclopropylidentriphenylphosphoran angezeigt hatten, wurde bei der Umsetzung der Ylidlösung mit Benzaldehyd das Benzylidencyclopropan als einziges Olefinprodukt erwartet.

Eine Vergleichssubstanz wurde durch die Umsetzung von Cyclopropyltriphenylphosphoniumbromid mit Kalium-tert.butylat und Benzaldehyd gewonnen<sup>1</sup>.

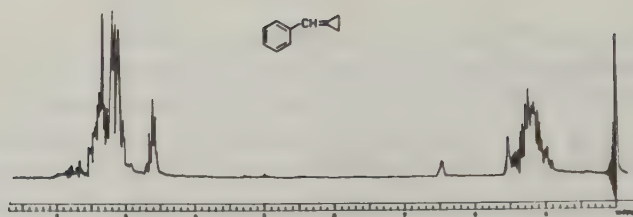


Abb. 24: NMR-Spektrum des Benzylidenecyclopropan

Nach dem Aufarbeiten des Reaktionsproduktes aus der Ylidlösung und Benzaldehyd wurde aber ein Gemisch aus Benzylidenecyclopropan und 1-Phenyl-penten(1) bzw. von Triphenylphosphinoxid und Cyclopropyldi-phenylphosphinoxid erhalten. Letzteres entspräche der bereits beschriebenen Austauschreaktion.



Abb. 25: NMR-Spektrum des Wittig-Produktes

Das Gaschromatogramm der isolierten Phosphinoxide zeigt ebenfalls ein Gemisch aus Triphenylphosphin-oxid und Cyclopropyldi-phenylphosphinoxid an.

Aus dem NMR-Spektrum des Oxidgemisches errechnet sich ein Verhältnis Triphenylphosphinoxid zu Cyclopropyldiphenylphosphinoxid von 67% zu 33%.

Das gleiche Verhältnis erhält man aus dem Gaschromatogramm.

Demnach hat also in der Ylidlösung kein einheitliches Cyclopropyldientriphenylphosphoran vorgelegen, wie es nach den Umsetzungen mit Wasser, Bromwasserstoff und Methyljodid erwartet wurde.

Da der Gilman-Test negativ war, kann das 1-Phenyl-penten(1) nicht durch eine Reaktion von Lithiumbutyl mit Benzaldehyd entstanden sein.

#### e) Lösungsmittelabhängigkeit

Um diesen unerwarteten Reaktionsverlauf näher zu untersuchen, wurde zuerst dessen Lösungsmittelabhängigkeit geprüft.

In allen verwendeten Lösungsmitteln (THF, Dioxan, Benzol, Äther) wurden jeweils die gleichen Reaktionsprodukte isoliert.

Bei der Wittigreaktion in Dioxan wurde ein Teil des Triphenylphosphinoxids als stabiles Lithiumbromid-Addukt isoliert<sup>vgl. Lit.4</sup>, das in Benzol unlöslich ist und in kochendem Wasser in die Komponenten gespalten wird.

Bei der Wittigreaktion in Benzol erhält man die Lithiumbromid-Addukte des Betains (T. Denzel konnte auf diese Weise die Reversibilität der Wittigreaktion beweisen)<sup>1</sup>. Erst nach Zusatz einer äquivalenten Menge Kalium-tert.butylat konnten die Olefinprodukte isoliert werden.

Weder die Ausbeuten, noch das Produktverhältnis bei der Wittigreaktion waren von der Polarität des Lösungsmittels abhängig.

f) Vergleich mit anderen Phosphoniumsalzen

In einer weiteren Versuchsreihe wurden obige Ergebnisse mit denen anderer Phosphoniumsalze verglichen. Dazu wurden wiederum äquivalente Mengen Phosphoniumsalz und Lithium-n-butyl in absolutem THF umgesetzt und mit Hilfe des Gilman-Tests auf Abwesenheit von Lithiumbutyl geprüft.

Die nötigen Vergleichssubstanzen wurden jeweils durch Umsetzung der salzfreien Ylide hergestellt.

(1) Methyltriphenylphosphoniumbromid

Die Reaktionen der aus Methyltriphenylphosphoniumbromid und Lithiumbutyl dargestellten Ylidlösungen mit Bromwasserstoff bzw. Benzaldehyd zeigten folgende Produkte:

Tab. 5: Isolierte Produkte der Umsetzungen mit Bromwasserstoff und Benzaldehyd

| Reaktionspartner | Reaktionsprodukte                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |
|------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| HBr              | $\text{H}_3\text{C}-\text{P}(\text{Ph})_3^+ \text{Br}^-$ $\text{H}_3\text{C}-\underset{\text{C}_4\text{H}_9}{\text{P}}(\text{Ph})_2^+ \text{Br}^-$                                                                                                                                                                 |
| Ph-CHO           | $\text{Ph}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2$ $\text{Ph}-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_3\text{H}_7$<br>$(\text{Ph})_3\text{P}=\text{O}$ $\text{H}_3\text{C}-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{P}}}(\text{Ph})_2$ $\text{H}_9\text{C}_4-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{P}}}(\text{Ph})_2$ |

Das NMR-Spektrum des Reaktionsproduktes mit Methyljodid zeigte ein Gemisch mehrerer Phosphoniumsalze an.

Bei der Umsetzung mit Bromwasserstoff isoliert man ein Salzgemisch, das zu etwa 80 % aus Methyltriphenylphosphoniumbromid und zu etwa 20 % aus Methylbutyldiphenylphosphoniumbromid besteht. Die prozentuale Zusammensetzung kann durch Integration der  $\text{P-CH}_3$ -Signale im NMR-Spektrum errechnet werden, die in den beiden Salzen eine unterschiedliche chemische Verschiebung besitzen.

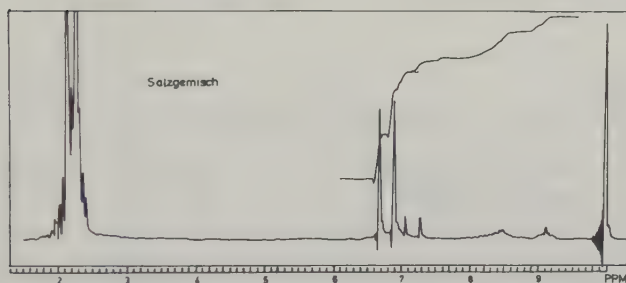
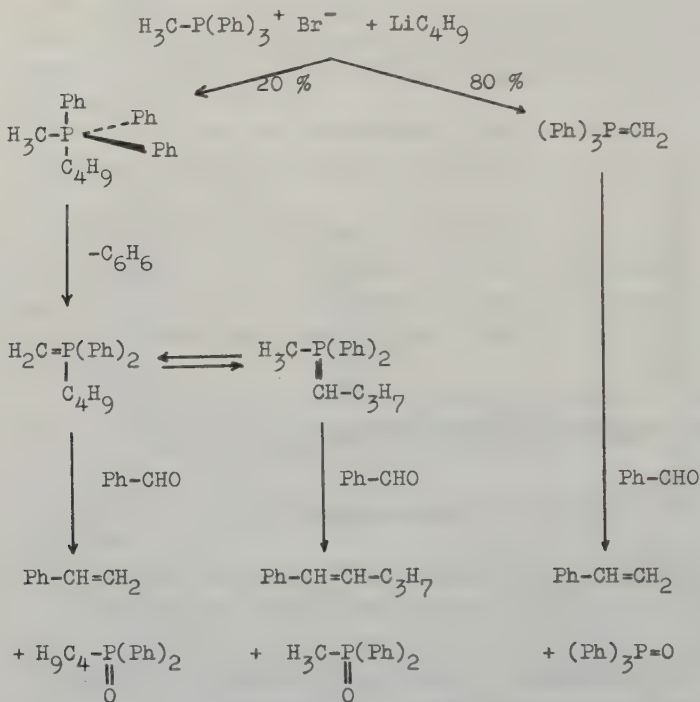


Abb. 26: NMR-Spektrum des Salzgemisches

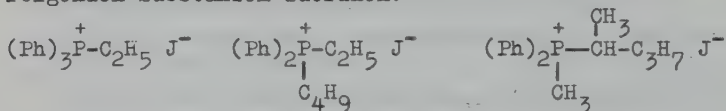
Bei der Wittigreaktion ist der Prozentsatz stark zugunsten des Styrols verschoben (nach der Integration des NMR-Spektrums etwa 90 % neben etwa 10 % 1-Phenyl-penten(1)), außerdem erscheint das Auftreten von Butyldiphenylphosphinoxid zunächst überraschend.

Setzt man die Bildung von etwa 20 % Triphenylmethylbutylphosphoran voraus, so entsteht bei der Benzolabspaltung ein Gemisch aus Methylendiphenylbutylphosphoran und Butylidendiphenylmethylphosphoran. Das Gleichgewicht liegt jedoch stark auf der Seite des stabileren Methylendiphenylbutylphosphorans, aus dem

bei der Wittigreaktion mit Benzaldehyd Styrol und Butyldiphenylphosphinoxid entstehen. Aus dem Butylidendiphenylmethylphosphoran entstehen 1-Phenyl-penten(1) und Methylidiphenylphosphinoxid.



Nach der Kenntnis des Reaktionsablaufes kann man das NMR-Spektrum des Reaktionsproduktes mit Methyljodid folgenden Substanzen zuordnen:



Auf eine Trennung des Gemisches wurde verzichtet.

(2) höhere Alkyltriphenylphosphoniumbromide

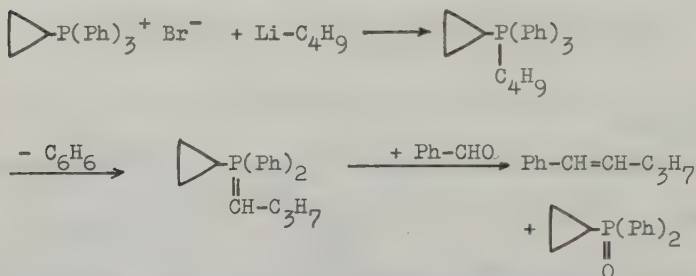
Die eingesetzten höheren Alkyltriphenylphosphoniumbromide zeigten einen einheitlichen Reaktionsverlauf. Die isolierten Produkte waren frei von solchen, die auf einen nukleophilen Angriff des Butylanions an den Phosphor zurückzuführen wären. Folgende Tabelle gibt Aufschluß über die gewonnenen Produkte.

Tab. 6: Reaktionsprodukte bei Verwendung höherer Alkyltriphenylphosphoniumbromide  $(\text{Ph})_3\text{P-R}^+ \text{Br}^-$

| Reaktionspartner      | R =                                                                                          |                                                                                       |                                                                                                                                                          |
|-----------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|                       | n-Propyl-                                                                                    | i-Propyl-                                                                             | c-Butyl-                                                                                                                                                 |
| $\text{H}_2\text{O}$  | $(\text{Ph})_2\text{P}-\text{C}_3\text{H}_7$<br>$\parallel$<br>O                             | $(\text{Ph})_2\text{P}-\text{CH}$<br>$\parallel$<br>O $\text{CH}_3$                   | $(\text{Ph})_2\text{P}$ <br>$\parallel$<br>O                            |
| HBr                   | $(\text{Ph})_3\text{P}^+-\text{C}_3\text{H}_7 \text{Br}^-$                                   | $(\text{Ph})_3\text{P}^+-\text{CH}(\text{CH}_3)_2 \text{Br}^-$                        | $(\text{Ph})_3\text{P}$                                                 |
| $\text{CH}_3\text{J}$ | $(\text{Ph})_3\text{P}^+-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{C}_2\text{H}_5 \text{J}^-$             | $(\text{Ph})_3\text{P}^+-\text{C}(\text{CH}_3)_3 \text{J}^-$                          | $(\text{Ph})_3\text{P}^+$ <br>$\text{J}^- \text{H}_3\text{C}$           |
| Ph-CHO                | $\text{Ph}-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_2\text{H}_5$<br><br>$(\text{Ph})_3\text{P}=\text{O}$ | $\text{Ph}-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$<br><br>$(\text{Ph})_3\text{P}=\text{O}$ | $\text{Ph}-\text{CH}=\text{C}$ <br><br>$(\text{Ph})_3\text{P}=\text{O}$ |

### C.2.2.3 Interpretation der experimentellen Ergebnisse

Durch das Auftreten von 30 bis 33 % 1-Phenyl-penten(1) und Cyclopropyldiphenylphosphinoxid bei der Wittigreaktion mit Benzaldehyd wird zunächst ein dem System Methyltriphenylphosphoniumbromid/Lithiumbutyl analoger Übergangszustand mit fünfbändigem Phosphor und nachfolgende Benzolabspaltung vermutet:



Durch das Auftreten einheitlicher Produkte bei den Umsetzungen mit Wasser, Bromwasserstoff und Methyljodid wird diese Annahme jedoch widerlegt.

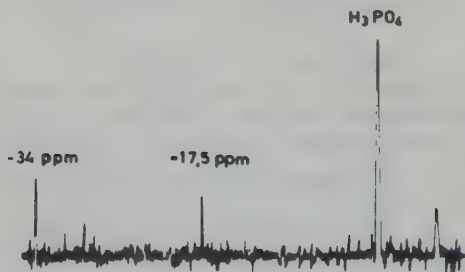
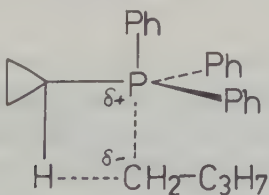
 $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum

Abb. 27:  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum

Nimmt man an, daß sich zwar der Übergangszustand mit fünfbindigem Phosphor bildet, aber nicht irreversibel in Butylidencyclopropyldiphenylphosphoran und Benzol zerfällt, sondern aus dieser Form heraus reagiert, so müßte im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum im positiven Bereich ein Signal auftreten<sup>114</sup>.

Neben dem Signal für Cyclopropyldiphenylphosphin-oxid bei -28,9 ppm (gegen  $\text{H}_3\text{PO}_4$  als Standard) erkennt man jedoch nur zwei Signale bei -34 ppm bzw. -17,5 ppm. Da dies der Bereich der Phosphorylide ist, müssen also zwei Spezies mit vierbindigem Phosphor vorliegen, von denen eine (Signal bei -17,5 ppm) etwas mehr fünfbindigen Charakter hat. Schreibt man dem Cyclopropylditriphenylphosphoran (bzw. dessen Lithiumbromid-Addukt) das Signal bei -34 ppm zu, so kann man für das zweite Molekül folgende Struktur annehmen:

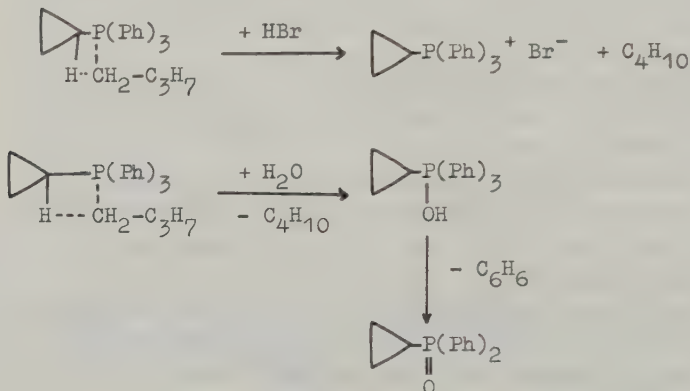


Zwischen Phosphor und Butylanion liegt jedoch keine echte kovalente Bindung vor, da aus dem Cyclopropylbutyltriphenylphosphoran spontan irreversibel Benzol abgespalten werden müßte.

Aus diesem Übergangszustand mit "pseudopenta-kovalentem" Phosphor lassen sich die beobachteten Ergebnisse folgendermaßen erklären:

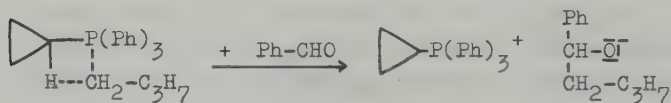
Da das Butylanion ein stärkeres Nukleophil als das Cyclopropylanion ist, wird die Cyclopropyl-H-Bindung durch das Butylanion gelockert. Durch die Verstärkung der Butyl-H-Bindung wird jedoch die  $\text{P}-\text{C}_{\text{Butyl}}$ -Bindung

weiter gelockert, so daß bei den Umsetzungen mit Bromwasserstoff und Wasser anscheinend reines Cyclopropylidientriphenylphosphoran reagiert:

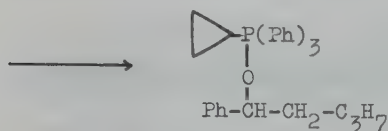


Anders ist es bei der Umsetzung mit Benzaldehyd:

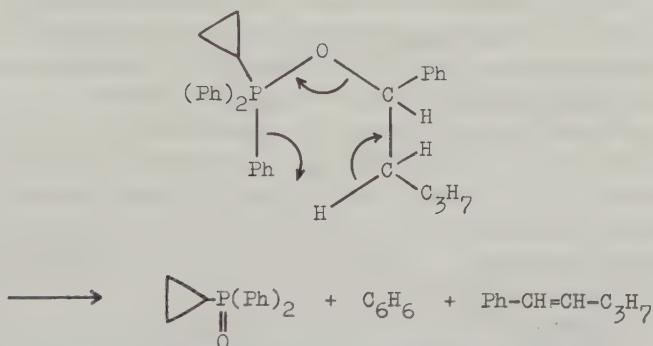
Hier kann das partiell negativ geladene C-Atom der Butylgruppe nukleophil an der Carbonylgruppe des Benzaldehyds angreifen, wobei ein Carbinolat anion gebildet wird:



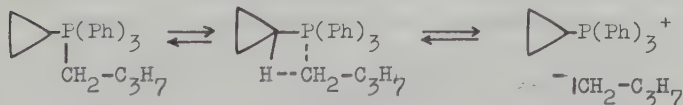
Dieses Carbinolat anion kann nun seinerseits am positiven Phosphor angreifen, wobei eine Spezies mit fünfbändigem Phosphor auftritt:



Dieser Übergangszustand kann sich nun über einen sechsgliedrigen Reaktionskomplex unter Austritt von Benzol und Bildung von Cyclopropyldiphenylphosphinoxid und 1-Phenyl-penten(1) stabilisieren:



Diese Reaktionsweise legt also nahe, daß man den beschriebenen Übergangszustand als Zwischenstufe in folgendem Gleichgewicht auffassen kann:



Von den beiden Grenzstrukturen kann jedoch keine vorliegen:

Gegen die kovalente Struktur spricht das <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum.

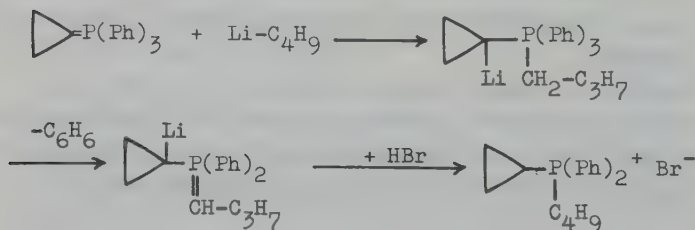
Gegen die ionogene Struktur spricht die Tatsache, daß bei der Reaktion mit Methyljodid kein Cyclopropyltriphenylphosphoniumjodid nachgewiesen werden kann, was man bei Annahme dieser Form erwarten müßte.

C.2.2.4 Reaktion von Cyclopropyltriphenylphosphoniumbromid mit überschüssigem Lithiumbutyl

Setzt man eine in absolutem THF dargestellte Phosphoranlösung aus äquivalenten Teilen Cyclopropyltriphenylphosphoniumbromid und Lithiumbutyl mit einem weiteren Äquivalent Lithiumbutyl um, so erkennt man unter Wärmeentwicklung eine Farbveränderung von orangerot nach dunkelkarminrot. Zersetzt man diese Lösung mit trockenem Bromwasserstoff, so isoliert man Cyclopropylbutyldiphenylphosphoniumbromid als einheitliches Produkt und in guten Ausbeuten. Für diesen Befund gibt es zwei Interpretationsmöglichkeiten:

(a) über Cyclopropylidentriphenylphosphoran

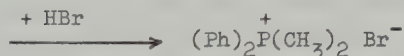
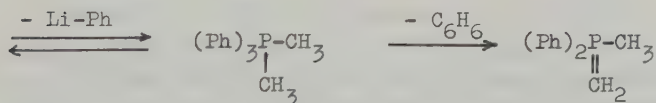
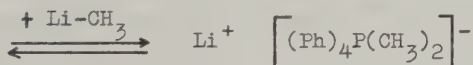
Bei diesem Mechanismus wird das in der Lösung vorliegende Cyclopropylidentriphenylphosphoran am Ylidkohlenstoff metalliert; das Butylanion greift dann am positiven Phosphoratom an, wodurch sich ein Übergangszustand mit fünfbindigem Phosphor bildet. Dieser kann sich unter Benzolabspaltung zum Butylden(1-Lithiumcyclopropyl)diphenylphosphoran stabilisieren. Mit Bromwasserstoff bildet sich daraus das Cyclopropylbutyldiphenylphosphoniumbromid:



(b) über einen anionischen Phosphatkomplex

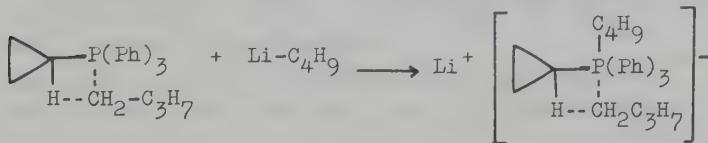
Bei der Umsetzung von Tetraphenylphosphoniumbromid mit überschüssigem Lithiummethyl bildet sich nach Zersetzung mit Bromwasserstoff Diphenyldimethylphosphoniumbromid<sup>25,46,115</sup>.

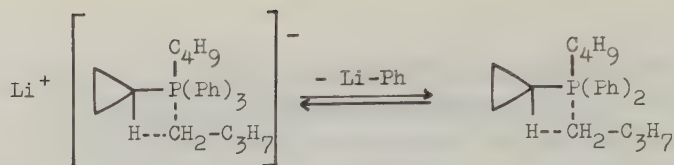
Diese Reaktion wurde von den Autoren über einen anionischen, hexakovalenten Phosphorkomplex beschrieben:



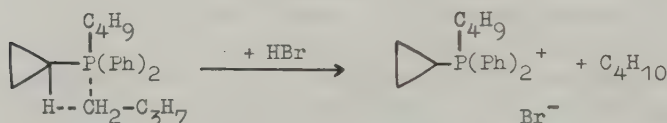
Einen ähnlichen Einbau einer Butylgruppe beschreibt M. Schlosser bei der Umsetzung von Pentaphenylphosphoran mit Lithiumbutyl<sup>116</sup>.

Legt man bei der Reaktion des Cyclopropyltriphenylphosphoniumbromids den unter C.3.3 beschriebenen "pseudopentakovalenten" Übergangszustand zugrunde, so könnte ein ähnlicher Mechanismus eingetreten sein.

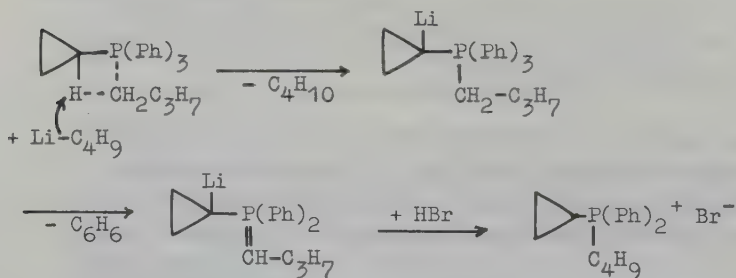




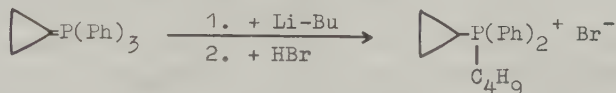
In der durch Lithiumphenylaustritt entstandenen Spezies muß die P-Butyl-Bindung noch so weit gelockert sein, daß durch den Bromwasserstoff wieder Butan gebildet wird und das Cyclopropylbutyldiphenylphosphoniumbromid entsteht:



In dem oben beschriebenen Übergangszustand kann der Angriff des Butylanions aber auch am gelockerten Cyclopropylproton erfolgen. Dadurch erfolgt wiederum Metallierung im Cyclopropylrest und die ursprüngliche P-Butyl-Bindung erhält echten kovalenten Charakter. Das dadurch entstandene Phosphoran ist mit dem bei Weg (a) beschriebenen Übergangszustand identisch und reagiert wie dort weiter:



Um zwischen Mechanismus (a) und (b) unterscheiden zu können, wurde salzfreies Cyclopropylidentriphenylphosphoran in THF mit einer äquivalenten Menge Lithiumbutyl umgesetzt und anschließend mit Bromwasserstoff zersetzt. Das dabei ausfallende Phosphoniumsalz erweist sich als einheitliches Cyclopropylbutyldiphenylphosphoniumbromid.



Dieses Ergebnis macht den Reaktionsweg (a) wahrscheinlich, schließt aber Weg (b) nicht aus.

Auf die durchgeführten Umsetzungen von salzfreien Phosphoryliden mit lithiumorganischen Verbindungen wird im Kapitel C.3 näher eingegangen.

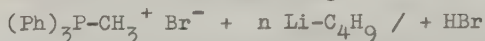
Bei der Verwendung eines größeren Überschusses an Lithiumbutyl wird kein weiterer Butyl-Einbau beobachtet, jedoch nimmt die Ausbeute an Cyclopropylbutyldiphenylphosphoniumbromid schrittweise ab. Bei Verwendung von vier Äquivalenten Lithiumbutyl fällt das Salz nur noch ölig und in Ausbeuten von maximal 25 % aus.

Setzt man im Vergleich zu diesen Ergebnissen das Methyltriphenylphosphoniumbromid mit überschüssigem Lithiumbutyl um und zersetzt anschließend mit Bromwasserstoff, so erhält man stets Gemische von Methyltriphenylphosphoniumbromid und Methylbutyldiphenylphosphoniumbromid, der Anteil an Methylbutyldiphenylphosphoniumbromid nimmt jedoch mit zunehmendem Lithiumbutylüberschuß zu.

Die prozentuale Zusammensetzung kann man, wie bereits beschrieben (vgl. Abb. 26), aus der Integra-

tion des NMR-Spektrums entnehmen.

Tab. 7: prozentuale Zusammensetzung des Salzgemisches bei der Umsetzung



| n | $(\text{Ph})_3\text{P-CH}_3^+ \text{Br}^-$ | $(\text{Ph})_2\underset{\text{C}_4\text{H}_9}{\text{P-CH}_3^+} \text{Br}^-$ |
|---|--------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------|
| 1 | 80 %                                       | 20 %                                                                        |
| 2 | 60 %                                       | 40 %                                                                        |
| 3 | 50 %                                       | 50 %                                                                        |

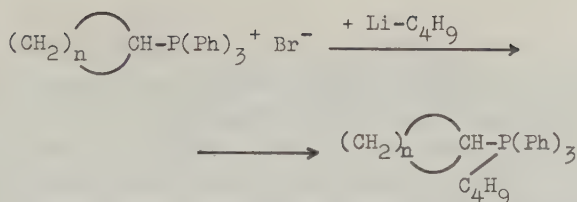
Bei der Umsetzung von n-Propyl- und i-Propyltriphenylphosphoniumbromid in THF mit zwei Äquivalenten Lithiumbutyl erkennt man keinen Einbau von Butylgruppen.

Bei Verwendung eines größeren Überschusses an Lithiumbutyl erhält man nur schwarzbraune, nicht kristallisierbare Öle.

#### C.2.2.5 Reaktionen 1-substituierter Cycloalkyl-1-triphenylphosphoniumbromide mit Lithiumbutyl

1-Alkyl- bzw. 1-Phenylcycloalkyl-1-triphenylphosphoniumbromide<sup>117</sup> besitzen kein  $\alpha$ -ständiges Proton, das unter Bildung eines Phosphorans abgespalten werden könnte.

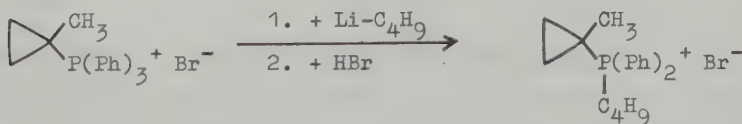
Hier sollte also die Bildung von pentakovalenten Phosphorderivaten zur Hauptreaktion werden:



a) 1-Methylcyclopropyl-1-triphenylphosphoniumbromid

Versetzt man eine Suspension von 1-Methylcyclopropyl-1-triphenylphosphoniumbromid in absolutem THF unter Stickstoffschutz mit einer äquivalenten Menge Lithiumbutyl, so bildet sich eine klare, tiefrot gefärbte Lösung, die auf das Vorliegen eines Phosphorans schließen läßt.

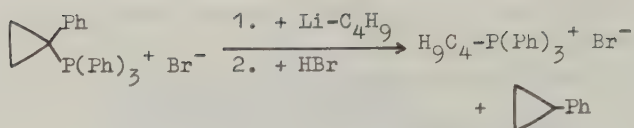
Leitet man in diese Lösung trockenen Bromwasserstoff ein, so fällt unter Entfärbung ein feinkristallines Phosphoniumsalz aus, das sich anhand von NMR-Spektrum und Analysendaten als 1-Methylcyclopropyl-1-diphenylbutylphosphoniumbromid erweist:



b) 1-Phenylcyclopropyl-1-triphenylphosphoniumbromid

Führt man die gleiche Reaktionsfolge mit 1-Phenylcyclopropyltriphenylphosphoniumbromid durch, so isoliert man Butyltriphenylphosphoniumbromid.

Unterwirft man das klare farblose Filtrat einer fraktionierten Destillation, so erhält man in guten Ausbeuten Phenylcyclopropan:



c) höhere 1-Phenylcycloalkyl-1-triphenyl-  
phosphoniumbromide

Einen analogen Reaktionsablauf erhält man bei Verwendung höherer 1-Phenylcycloalkyl-1-triphenylphosphoniumbromide. Folgende Tabelle gibt eine Übersicht über die neben Butyltriphenylphosphoniumbromid isolierten Phenylcycloalkane.

Tab. 8: Reaktionsprodukte bei Verwendung homologer  
1-Phenylcycloalkyl-1-triphenylphosphonium-  
bromide

| Salz                                                                                                               | Phenylcycloalkan                                                                                                                         |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|                                                                                                                    | Sdp. Ausb.(%) . Lit.                                                                                                                     |
|  $\text{P(Ph)}_3^+ \text{Br}^-$   | <br>$74^\circ\text{C}/22 \text{ Torr}$ 70 117<br>118    |
|  $\text{P(Ph)}_3^+ \text{Br}^-$   | <br>$89^\circ\text{C}/22 \text{ Torr}$ 65 117<br>119    |
|  $\text{P(Ph)}_3^+ \text{Br}^-$ | <br>$108^\circ\text{C}/22 \text{ Torr}$ 72 117<br>119 |
|  $\text{P(Ph)}_3^+ \text{Br}^-$ | <br>$118^\circ\text{C}/22 \text{ Torr}$ 69 117<br>120 |

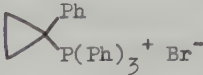
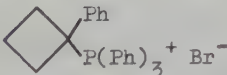
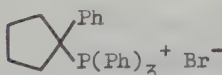
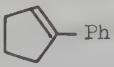
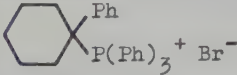
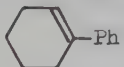
#### d) Nebenreaktionen

Neben den beschriebenen Reaktionen der 1-Phenylcycloalkyl-1-triphenylphosphoniumbromide muß noch eine Nebenreaktion stattgefunden haben, da ein Phosphintest der klaren Filtrate positiv ist.

Mit Methyljodid lassen sich jeweils maximal 5 % Methyltriphenylphosphoniumjodid fällen.

Mit Ausnahme der Umsetzung von 1-Phenylcyclopropyl-1-triphenylphosphoniumbromid liefert die Destillation der phosphinfreien Lösungen neben den beschriebenen Hauptfraktionen noch je eine geringe Menge einer höher siedenden Fraktion, deren NMR-Spektren Signale im Olefinbereich aufweisen. Diese Spektren und die Siedepunkte der Substanzen entsprechen den 1-Phenylcycloalkenen(1).

Tab. 9: Nebenprodukte bei der Umsetzung höherer 1-Phenylcycloalkyl-1-triphenylphosphoniumbromide mit Lithiumbutyl und Bromwasserstoff

| Salz                                                                                | % $P(Ph)_3$ | Phenylcycloalken<br>Sdp. Lit.                                                                                   |
|-------------------------------------------------------------------------------------|-------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|    | 2           | -                                                                                                               |
|   | 3           | <br>112°C/22 Torr 117<br>121  |
|  | 5           | <br>116°C/22 Torr 117<br>122 |
|   | 4           | <br>138°C/22 Torr 117<br>123 |

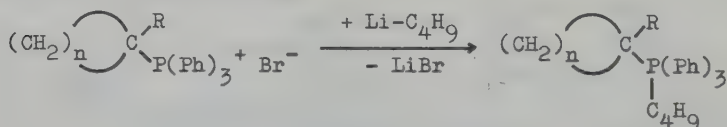
Aus den phosphinhaltigen Lösungen konnten keine Phenylcycloalkene erhalten werden, da Triphenylphosphin bei den hohen Ölbadtemperaturen mit den aktivierten Doppelbindungen reagieren kann. Phenylcyclopropen konnte auch aus der phosphinfreien Lösung nicht isoliert werden; der Grund hierfür dürfte in der großen Polymerisationstendenz dieser Verbindung zu suchen sein. Das Phenylcyclobuten begann schon nach wenigen Stunden zu polymerisieren, nach einem Tag lag nur noch eine braune zähe Masse vor. Diese Ergebnisse für Phenylcyclopropen und Phenylcyclobuten entsprechen den bisher gemachten Erfahrungen mit diesen Substanzen vgl. auch 117.

#### e) Mechanismus

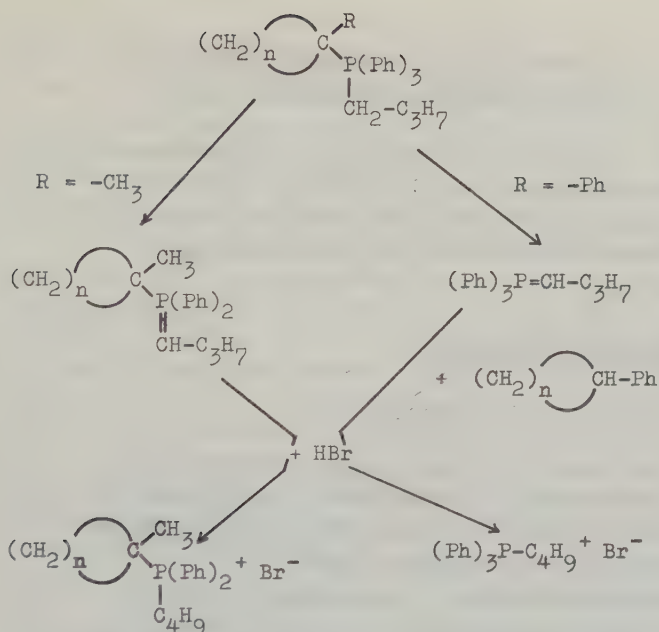
Nachdem die Reaktionsprodukte identifiziert wurden, konnte folgender Mechanismus aufgestellt werden:

Da kein  $\alpha$ -ständiges Proton vorhanden ist, kann der Angriff der Base nur noch am Phosphor oder an einem  $\beta$ -ständigen Proton erfolgen.

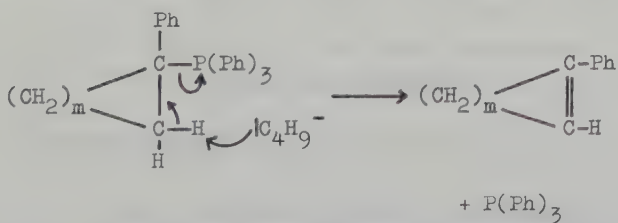
Hauptreaktion ist der nukleophile Angriff des Butylanions am positiven Phosphoratom unter Bildung eines Phosphorans:



Unter Austritt des stabilsten Carbanions und Abspaltung eines  $\alpha$ -Protons der Butylgruppe stabilisiert sich dieser Übergangszustand zu einem Ylid, das mit Bromwasserstoff das korrespondierende Phosphoniumsalz ergibt:



Daneben tritt noch ein Angriff an einem  $\beta$ -ständigen H-Atom ein (Hoffmann-Abbau), wobei unter Austritt von Triphenylphosphin die beobachteten Phenylcycloalkene entstehen:



### C.3 Reaktionen von Alkylidentriphenylphosphoranen mit lithiumorganischen Verbindungen

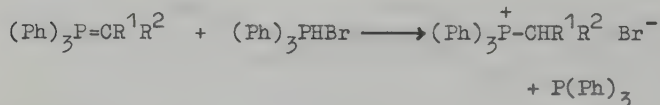
In Kapitel C.2.2.4 wurde bereits auf die Reaktion von Cyclopropylidentriphenylphosphoran mit lithiumbutyl hingewiesen. Es soll nun untersucht werden, ob sich dieser Reaktionsweg auf andere Phosphorylide verallgemeinern läßt.

#### C.3.1 Basische Phosphorylide

##### C.3.1.1 Experimentelle Befunde

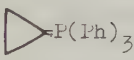
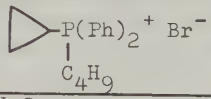
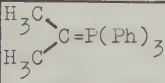
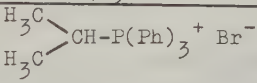
Zur Untersuchung dieser Reaktionen wurden die Ylide salzfrei dargestellt und über Nacht in absolutem THF unter Stickstoffschutz mit einer äquivalenten Menge Lithiumbutyl bei Raumtemperatur gerührt.

Danach wurde mit Triphenylphosphinhydrobromid umgesetzt. Es hat sich nämlich in Vorversuchen gezeigt, daß das Triphenylphosphinhydrobromid mit Phosphoryliden die gleichen Produkte ergibt, wie sie beim Einleiten von trockenem Bromwasserstoff entstehen. Mit Triphenylphosphinhydrobromid läßt sich der einzusetzende Bromwasserstoff genau dosieren, jedoch muß man die ausfallenden Phosphoniumsalze phosphinfrei waschen.



Im oben beschriebenen Fall benötigt man zwei Äquivalente Triphenylphosphinhydrobromid. Die folgende Tabelle gibt Aufschluß über die erhaltenen Phosphoniumsalze:

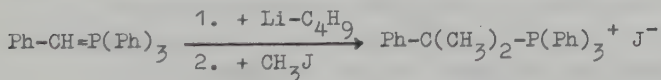
Tab. 10: Reaktionsprodukte der Umsetzungen von Phosphoryliden mit Lithiumbutyl und Bromwasserstoff

| Ylid                                                                              | Phosphoniumsalz                                                                   | Ausb. |
|-----------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|-------|
|  |  | 65 %  |
|  |  | 72 %  |
| $\text{Ph-CH=P(Ph)}_3$                                                            | $\text{Ph-CH}_2\text{-P(Ph)}_3^+ \text{Br}^-$                                     | 75 %  |

Nach diesen Reaktionsergebnissen hat das Isopropylidentriphenylphosphoran und das Benzylidentriphenylphosphoran anscheinend nicht mit Lithiumbutyl reagiert.

Daß beim Benzylidentriphenylphosphoran trotzdem eine Reaktion stattgefunden hat, erkennt man am Reaktionsprodukt mit Methyljodid.

Setzt man nämlich Benzylidentriphenylphosphoran mit Lithiumbutyl um und zersetzt anschließend mit Methyljodid, so erhält man Dimethylbenzyltriphenylphosphoniumjodid neben wenig Methylbenzyltriphenylphosphoniumjodid, das aus nicht umgesetztem Benzylidentriphenylphosphoran entstanden ist.



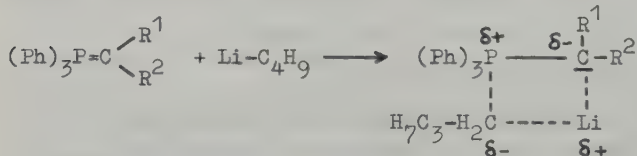
Setzt man entsprechend Isopropylidentriphenylphosphoran mit Lithiumbutyl um und zersetzt mit Methyljodid, so erhält man ein dunkelbraunes Öl,

aus dem man durch Umkristallisation mit Methanol/  
Äther/Essigester/Aceton farbloses tert. Butyltri-  
phenylphosphoniumjodid erhält.

Alle erhaltenen Substanzen lassen sich anhand von  
Vergleichsspektren, Schmelzpunkt und Mischschmelz-  
punkt mit dargestellten Vergleichssubstanzen ein-  
deutig identifizieren.

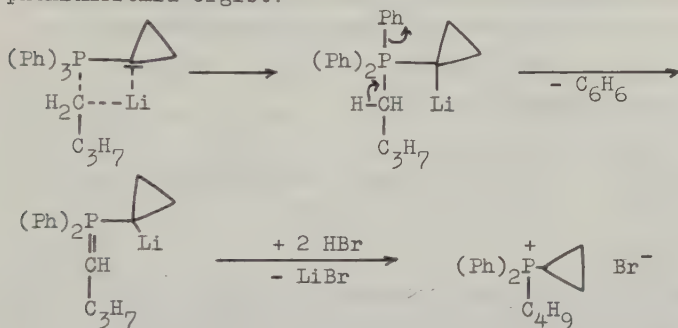
### C.3.1.2 Reaktionsmechanismus

Zuerst bildet sich aus dem Phosphoran und Lithium-  
butyl eine Art at-Komplex<sup>124-126</sup> (ein genauerer  
Nomenklaturvorschlag für diese Komplexart wird in  
Kapitel C.3.3 gegeben) mit partiellen positiven  
Ladungen am Phosphor und am Lithium und partiellen  
negativen Ladungen am Ylidkohlenstoff und am pri-  
mären Kohlenstoffatom der Butylgruppe:

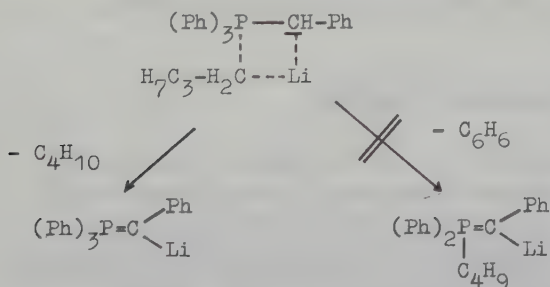


Im Cyclopropylidentriphenylphosphoran bietet der  
Einbau der Butylgruppe einen energetischen Gewinn,  
da die Ringspannungseffekte aufgehoben werden und  
das Cyclopropylanion eine starke C-Li-Bindung ein-  
gehen kann. Dadurch bildet sich eine echte kovalente  
Bindung zwischen Phosphor und der Butylgruppe aus  
und es entsteht ein neuer Übergangszustand mit fünf-  
bindigem Phosphor. Dieser stabilisiert sich unter  
Abspaltung von Benzol zum Butylidendiphenyl(1-lithium-  
cyclopropyl)phosphoran, das mit zwei Äquivalenten

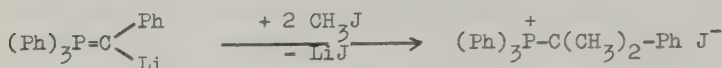
Bromwasserstoff das Butylcyclopropyldiphenylphosphoniumbromid ergibt:



Im Benzyldentriphenylphosphoran/Lithiumbutylkomplex ist das Proton der Benzylgruppe durch die Möglichkeit zur Ausbildung eines relativ stabilen Phosphorans acidifiziert, so daß dieser Komplex die Tendenz hat, unter Abspaltung eines Kohlenwasserstoffs irreversibel in das 1-Lithiumbenzyliden-1-triphenylphosphoran überzugehen. Als austretende Gruppe fungiert hier also nicht ein stabileres Phenylanion, sondern das komplex gebundene Butylanion, so daß bei dieser Reaktion kein Einbau einer Butylgruppe erfolgt.



Aus diesem 1-Lithiumbenzyliden-1-triphenylphosphoran entsteht bei der Umsetzung mit zwei äquivalenten Bromwasserstoff das Benzyltriphenylphosphoniumbromid. Mit Methyljodid erhält man das beobachtete Dimethylbenzyltriphenylphosphoniumjodid:



Beim Isopropylidentriphenylphosphoran/Lithiumbutylkomplex kann sich kein stabilisiertes Phosphoran bilden, außerdem bietet der kovalente Einbau einer Butylgruppe keinen energetischen Gewinn. Der Komplex steht also im Gleichgewicht mit den Ausgangsprodukten, und es wird angenommen, daß das unkomplexierte Isopropylidentriphenylphosphoran aus diesem Gleichgewicht heraus reagiert.

### C.3.2 Carboäthoxymethylentriphenylphosphoran

- ein neues Verfahren zur Darstellung von Triphenylphosphoranylidenketen ("Matthews-Ylid")

#### C.3.2.1 Experimentelle Befunde

Wird die schwach gelb gefärbte Lösung von Carboäthoxymethylentriphenylphosphoran unter Stickstoffschutz in Benzol mit einem Äquivalent Lithiumbutyl umgesetzt, so bildet sich innerhalb kurzer Zeit eine orangerot gefärbte Lösung, die zu ihrer Identifizierung mit Methyljodid umgesetzt wurde. Die in hoher

Ausbeute ausfallende Substanz läßt sich aus Methanol/  
Äther umkristallisieren und zeigt folgendes NMR-  
-Spektrum:

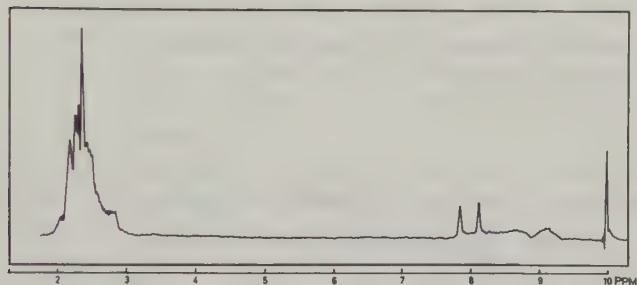


Abb. 28: NMR-Spektrum

Zum Beweis, daß es sich bei dem nicht aufgespaltenen  
Multiplett bei 8,2 - 9,2 ppm um Butylprotonen han-  
delt, wurde die oben beschriebene Reaktion mit Li-  
thiumphenyl wiederholt, was zu folgendem NMR-Spektrum  
führte:

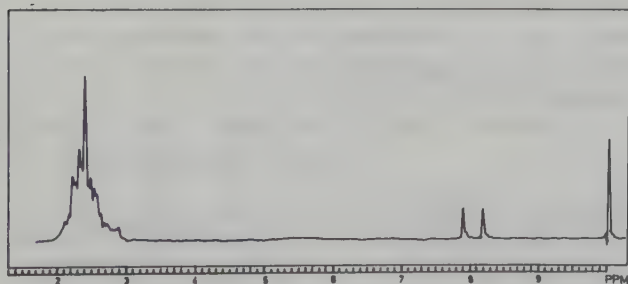


Abb. 29: NMR-Spektrum

Die Lage und Kopplungskonstante des breit aufgespaltenen Signals (27 Hz) entspricht einer isolierten B-P-CH<sub>3</sub>-Gruppierung. Aus dem NMR-Spektrum läßt sich ferner entnehmen, daß die Athoxygruppe im Lauf der Reaktion abgespalten wurde. Im IR-Spektrum der Substanz erkennt man eine nach niedrigeren Wellenzahlen verschobene Carbonylschwingung bei 1640 cm<sup>-1</sup>.

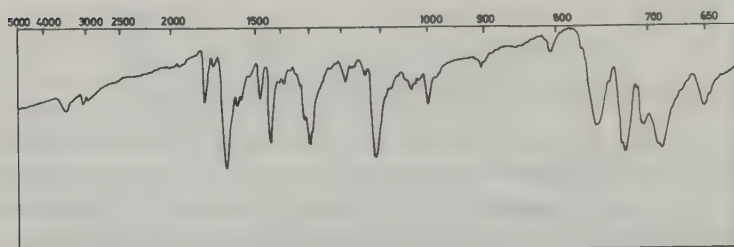
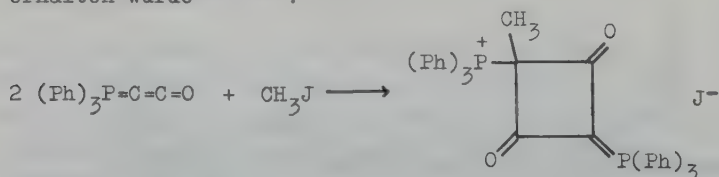


Abb. 30: IR-Spektrum

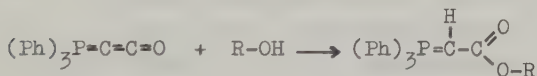
Diese spektrale Daten und die C,H-Analyse sind identisch mit denen von 2,4-Dioxo-1-methyl-3-triphenylphosphoranylidencyclobutyl-1-triphenylphosphoniumjodid, das von Matthews bei der Umsetzung von Triphenylphosphoranylidenceten mit Methyljodid erhalten wurde<sup>127,128</sup>:



Um das Vorliegen dieses Heterokummulenphosphorans in der Reaktionsmischung aus Carboäthoxymethylentriphenylphosphoran und Lithiumphenyl zu beweisen, wurde diese mit Methanol unter Rückfluß kurz zum Sieden erhitzt.

Nach dem Abziehen des Lösungsmittels erhält man eine kristalline Substanz, die sich anhand von Vergleichsspektren und Mischschmelzpunkt mit authentischem Material als Carbomethoxymethylentriphenylphosphoran erweist.

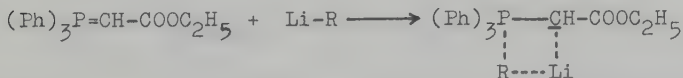
Auch diese Umsetzung entspricht den Ergebnissen von Matthews, nach denen das Triphenylphosphoranylidenketen mit Alkoholen folgendermaßen reagiert:

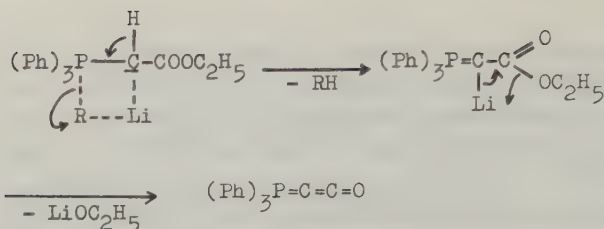


### C.3.2.2 Reaktionsmechanismus

Nachdem die Reaktionsprodukte anhand von Spektren, C,H-analyse und physikalischen Konstanten eindeutig identifiziert werden konnten, wurde folgender Mechanismus angenommen:

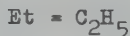
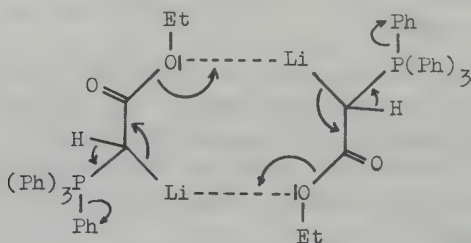
Erster Schritt ist wieder eine 1,2-Anlagerung des Lithiumorganyls an das Carboäthoxymethylentriphenylphosphoran unter Bildung eines viergliedrigen Komplexes, der sich unter Abspaltung von Lithiumäthylat und Benzol und Bildung von Triphenylphosphoranylidenketen stabilisiert:



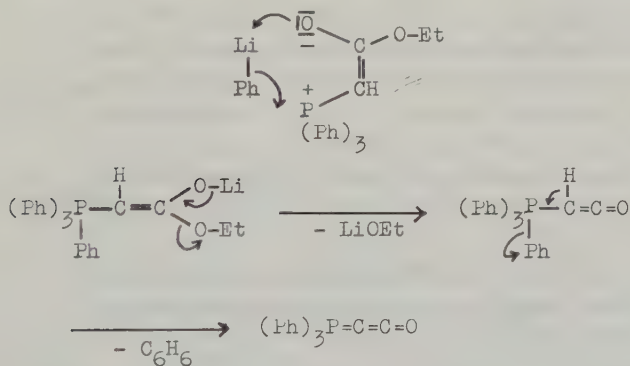


Aus der Integration des NMR-Spektrums in Abb. 28 erkennt man, daß zu etwa 15 % ein Einbau von Butylgruppen stattgefunden hat. In diesem Fall tritt anstatt des RH Benzol aus dem Übergangskomplex aus. Bei Verwendung von Lithiumphenyl ( $\text{R} = \text{Ph}$ ) erhält man einheitliches Triphenylphosphoranylidenketen. Wegen der besseren Übersichtlichkeit soll daher für die folgenden Diskussionen dieser Fall angenommen werden.

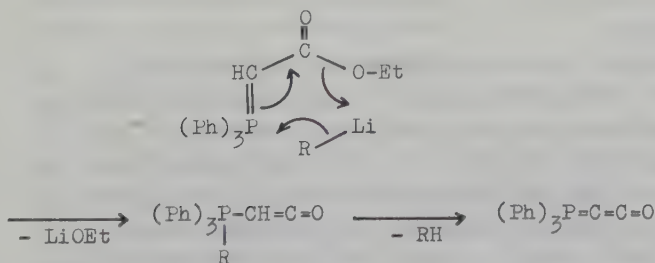
Neben der oben beschriebenen intramolekularen Stabilisierung läßt sich noch eine intermolekulare Stabilisierung über einen cyclischen Reaktionskomplex formulieren:



Als Alternative bietet sich noch ein 1,4-Additionsmechanismus an, bei dem das Lithium am Carbonylsauerstoff, der durch die Mesomerie negativiert ist, angelagert wird und das Anion am Phosphor angreift. Die Abspaltung von Lithiumäthylat und Benzol führt dann wieder über die gleichen Übergangszustände wie oben zum beobachteten Triphenylphosphoranylidenketen:



Es läßt sich auch noch ein 1,4-Mechanismus mit einer direkten Übertragung einer Äthoxygruppe auf das Lithium formulieren:



Die 1,4-Anlagerung von metallorganischen Verbindungen an C=X-Mehrfachbindungen (X = Heteroatom) ist zwar bei Grignardreagenzien die Regel, jedoch überwiegen bei lithiumorganischen Verbindungen 1,2-Additionsmechanismen<sup>125,129</sup>.

Eine reine 1,4-Addition von lithiumorganischen Verbindungen wurde von Glaze und Mitarbeitern am Butadien gefunden<sup>130</sup>.

Bei der Anlagerung von lithiumorganischen Verbindungen am Chinolin-System herrscht in der Literatur zur Zeit ein Streit zwischen mehreren Arbeitskreisen um das Vorliegen eines 1,2- oder 1,4-Reaktionsschrittes. In jüngster Zeit scheint dieser zugunsten einer 1,4-Addition mit nachfolgender Umlagerung zum 1,2-Produkt entschieden worden zu sein<sup>131,132</sup>.

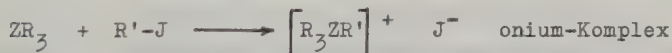
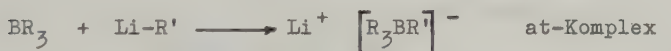
Eine intramolekulare Übertragung einer Alkoxygruppe auf ein Metall wurde von einem japanischen Arbeitskreis beschrieben<sup>133</sup>.

Setzt man eine Mischung von Carboäthoxymethylentriphenylphosphoran und Lithiumphenyl in Benzol mit genau dosiertem Bromwasserstoff um, so erhält man in hohen Ausbeuten Carboäthoxymethyltriphenylphosphoniumbromid.

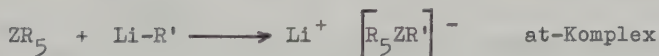
Diese Reaktion läßt sich folgendermaßen erklären: Die in der Reaktionsmischung vorhandene starke Base Lithiumäthylat reagiert schnell mit Bromwasserstoff zu Lithiumbromid und Äthanol, das sich wie oben beschrieben an das Triphenylphosphoranylidenketen unter Bildung von Carboäthoxymethylentriphenylphosphoran anlagert. Mit einem weiteren Äquivalent Bromwasserstoff entsteht daraus dann das Carboäthoxymethyltriphenylphosphoniumbromid.

### C.3.3 Zur Nomenklatur metallorganischer Komplexe

Während der Kohlenstoff in seinen Derivaten niemals den Zustand der Vierbindigkeit überschreiten kann, liefern die in der ersten Achterperiode links vom Kohlenstoff stehenden Elemente metallorganische Derivate höherer Bindigkeit, die als "at-Komplexe" bezeichnet werden. Sie werden komplementär ergänzt durch die "onium-Komplexe", die aus den rechts vom Kohlenstoff stehenden Elementen hervorgehen<sup>124-126</sup>. Dieser Sachverhalt soll am folgenden Beispiel erläutert werden:



Z = N, P, As, Sb



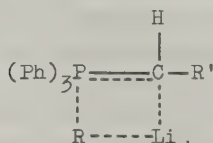
Z = P, As, Sb

Diese Komplexe reichen von rein heteropolaren Gebilden bis zu Addukten, in denen die metallorganische Bindung nur stärker polarisiert wird.

Die Komplexbildung hat für die Reaktivität tiefgreifende Konsequenzen:

In einem onium-Komplex führt die positive Aufladung des Zentralatoms zu einer kationischen Lockerung aller Liganden, während in at-Komplexen umgekehrt die negative Aufladung alle Liganden anionisch beweglicher macht.

Der Name "at-Komplex" wurde gewählt, weil nach den Nomenklaturvorschriften anionische Komplexe durch die Nachsilbe "at" gekennzeichnet werden<sup>134</sup>. Betrachtet man jedoch die Komplexbildung von Phosphoryliden mit lithiumorganischen Verbindungen, so trifft weder die onium- noch die at-Nomenklatur zu, da weder ein positives Zentrum noch ein anionischer Komplex vorliegt:

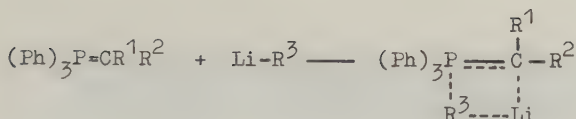


Da es sich um einen Phosphorankomplex handelt, sollte man diesen zutreffender als "an-Komplex" bezeichnen.

Genau wie in den at-Komplexen sind auch hier die Liganden am Phosphor anionisch gelockert, da in allen oben beschriebenen Stabilisierungsmechanismen ein Ligand als Anion austritt.

#### C.3.4 Zusammenfassung und Ausblick der Reaktionen von Phosphoryliden mit lithiumorganischen Verbindungen

Die Umsetzungen von Phosphoryliden mit lithiumorganischen Verbindungen haben gezeigt, daß sie offensichtlich über einen 1,2-Additionsmechanismus verlaufen und zur Bildung von an-Komplexen führen.



Je nach Substituenten  $\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$  können diese Komplexe weiterreagieren.

### P-R<sup>3</sup>-Bindung

Die P-R<sup>3</sup>-Bindung ist sehr locker, da im Falle einer echten kovalenten Bindung der Einbau des Alkylrestes der lithiumorganischen Base erfolgen müßte. Bei den behandelten Umsetzungen tritt, mit Ausnahme der des Cyclopropylidentriphenylphosphorans (s.u.), der Einbau des Restes R<sup>3</sup> entweder gar nicht, oder nur in stark untergeordneter Weise auf.

Dies stimmt auch mit den Ergebnissen aus Kap. C.2.2.3 überein, nach denen aus einem ähnlichen Komplex das locker gebundene Butylanion austritt und nicht das bei Annahme einer kovalenten P-R<sup>3</sup>-Bindung erwartete stabilere Phenylanion.

Die Umsetzung von Cyclopropylidentriphenylphosphoran mit Lithiumbutyl verläuft jedoch über einen Butyleinbau, da dieser durch Aufhebung der Ringspannungseffekte zu einem beträchtlichen Energiegewinn führt.

### Substituenten R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup>

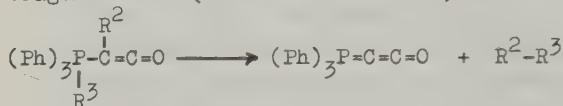
Ist R<sup>1</sup> ein Substituent mit -M-Effekt und R<sup>2</sup> = H, so stabilisiert sich der an-Komplex unter Austritt von R<sup>3</sup>-H zu einem lithiierten Phosphorylid (vgl. Benzylidentriphenylphosphoran).

Für das Carboäthoxymethylentriphenylphosphoran (R<sup>1</sup> = COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) wurde eine zusätzliche Athoxygruppenübertragung auf das Lithium unter Bildung des Triphenylphosphoranylidenketens beobachtet.

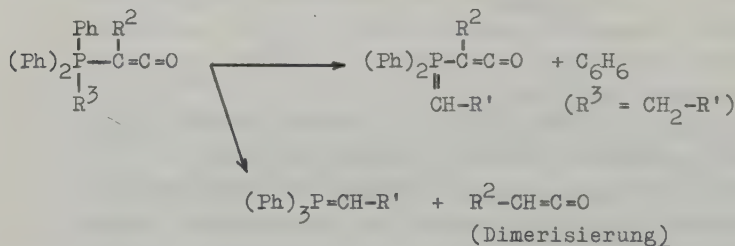
### Ausblick

Interessant wäre in diesem Zusammenhang die Reaktionsweise von Phosphoryliden mit  $R^2 \neq H$  und einem mesomeriestabilisierenden Rest  $R^1$ , da sich der postulierte Übergangszustand dann nicht unter Austritt von  $R^3-H$  stabilisieren kann.

Entweder müßte dann der Rest  $R^2$  kationisch übertragen werden (Austritt von  $R^2-R^3$ ):



oder der Übergangszustand stabilisiert sich unter Abspaltung eines  $\alpha$ -Protons aus dem Rest  $R^3$  und eines Phosphorsubstituenten:



Die Umsetzung von Phosphoryliden mit  $R^2 = H$ , die am Rest  $R^1$  jedoch keine Abgangsgruppen bzw. übertragbare Gruppen tragen (z.B. Acetoxymethylentriphenylphosphoran) sollten analog der des Benzylidentriphenylphosphorans verlaufen.

Besonders zu erwähnen wäre noch die Umsetzung mit Lithiumbasen des Typs  $Li-NR^1R^2$ . Die Untersuchungen Seyferths haben nämlich für diese Basen interessante Abweichungen in der Reaktivität gegenüber Phosphoniumsalzen ergeben<sup>28</sup>.

#### C.4 Umsetzungen von Cyclopropylidentriphenylphosphoran mit C,H-aciden Verbindungen

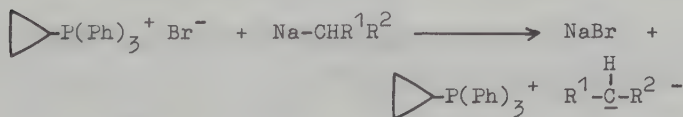
Setzt man salzfrei dargestelltes Cyclopropylidentriphenylphosphoran mit äquivalenten Mengen C,H-acider Verbindungen um, so erhält man in benzolischem Medium unter sofortiger Entfärbung kristalline Niederschläge, deren NMR-Spektren die Signale beider Ausgangsprodukte aufweisen.

##### C.4.1 Reaktionsmöglichkeiten

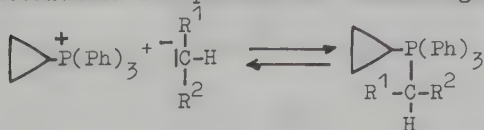
Als ersten Reaktionsschritt kann man die Abspaltung eines aciden Protons erwarten, wobei das Cyclopropyltriphenylphosphoniumkation und das Anion der C,H-aciden Verbindung gebildet wird:



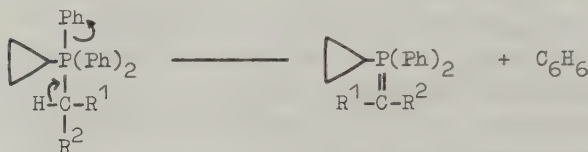
Setzt man Cyclopropyltriphenylphosphoniumbromid mit den Natriumverbindungen der entsprechenden C,H-aciden Verbindungen um, so erhält man die gleichen Reaktionsprodukte. Hier ist also die Bildung von Natriumbromid der erste Reaktionsschritt:



Diese ionogenen Verbindungen sollten mit der pentakovalenten Phosphoranform im Gleichgewicht stehen:



Nach den bisher beschriebenen Ergebnissen müßte sich diese pentakovalente Phosphorverbindung unter Austritt von Benzol stabilisieren:



Für diesen Reaktionsschritt spricht außerdem noch die Acidität des Protons durch die -M-Effekte der Reste  $\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$ .

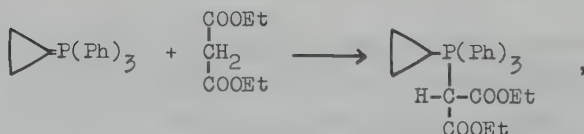
#### C.4.2 Experimentelle Befunde

Das Cyclopropylidentriphenylphosphoran wurde mit folgenden C,H-aciden Verbindungen umgesetzt: Malonsäurediäthylester, Dibenzoylmethan, Acetylaceton und Nitromethan.

Die abgelaufenen Reaktionen entsprachen dem erwarteten Schema, jedoch ließen sich Unterschiede in der Reaktivität der Zwischenprodukte feststellen.

##### C.4.2.1 Umsetzung mit Malonsäurediäthylester

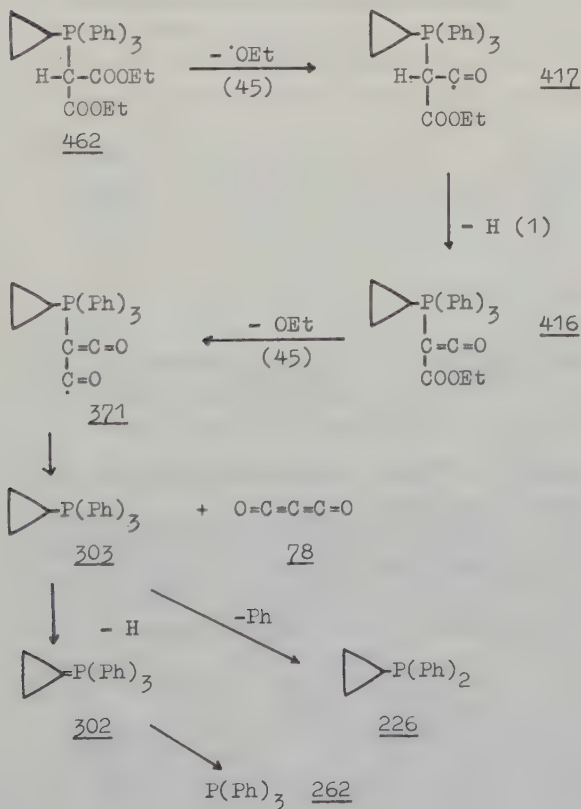
Die Umsetzung mit Malonsäurediäthylester läuft bis zum pentakovalenten Phosphoran:



dessen Massenpeak im Massenspektrum als Molekülpeak erscheint, nicht jedoch die Massen der entsprechenden Ionen.

Daß noch keine Benzolabspaltung zum Ylid stattgefunden hat, erkennt man daran, daß im Massenspektrum die base-peaks Triphenylphosphin und Triphenylphosphin-oxid sind. Es lagen also noch alle drei Phenylgruppen am Phosphor vor.

Aus dem Massenspektrum ergibt sich folgender Hauptabbauweg:

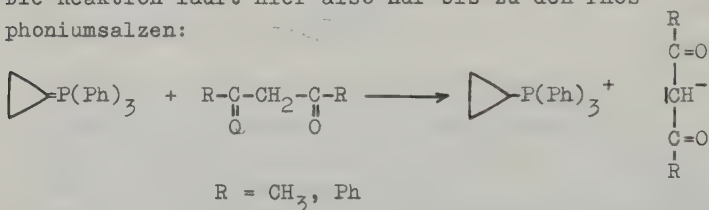


#### C.4.2.2 Umsetzungen mit Dibenzoylmethan und Acetylaceton

Die NMR-Spektren der schwach gelb gefärbten Niederschläge der Umsetzungen von Cyclopropylidentriphenylphosphoran mit Dibenzoylmethan bzw. Acetylaceton weisen wiederum sämtliche Signale der Ausgangsverbindungen auf.

Die Massenspektren deuten jedoch nicht auf das Vorliegen eines fünfbindigen Phosphorans hin, es treten nur die Massenpeaks des Cyclopropyltriphenylphosphoniumkations und der Anionen der eingesetzten Verbindungen auf.

Die Reaktion läuft hier also nur bis zu den Phosphoniumsalzen:



Dies ist allerdings verständlich, da die Anionen so stark resonanzstabilisiert sind, daß ihr nukleophiler Charakter nicht ausreicht, am Phosphor anzugreifen.

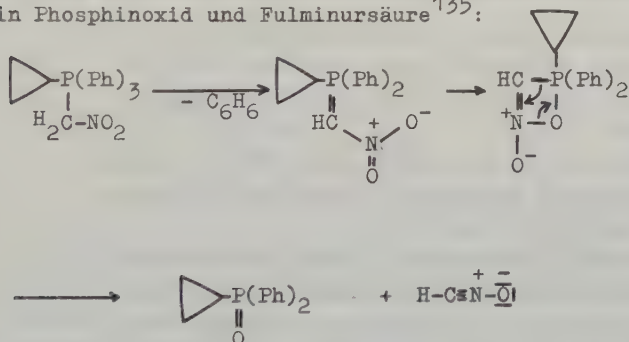
Für die salzartige Natur dieser Verbindungen spricht ferner die Löslichkeit in Wasser.

Behandelt man die Substanzen mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure, so erhält man Cyclopropyltriphenylphosphoniumbromid als farblosen kristallinen Niederschlag und die eingesetzten C,H-aciden Verbindungen.

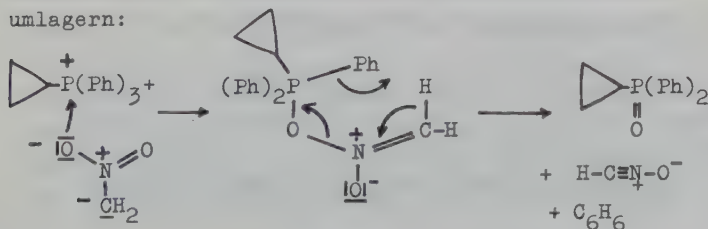
### C.4.2.3 Umsetzung mit Nitromethan

Der bei der Umsetzung von Cyclopropylidentriphenylphosphoran mit Nitromethan erhaltene voluminöse Niederschlag zersetzt sich nach dem Abfiltrieren und Trocknen langsam zu Cyclopropyldiphenylphosphinoxid.

Für diesen Befund gibt es zwei Möglichkeiten: Entweder entsteht über die beschriebene Phosphoranform durch Austritt von Benzol intermediär das Nitromethylen-cyclopropyldiphenylphosphoran. Dieses zersetzt sich dann wie erwartet und in der Literatur für das Nitromethylen-triphenylphosphoran beschrieben in Phosphinoxid und Fulminursäure<sup>135</sup>:



Das Anion des Nitromethans kann aber auch über den Sauerstoff am Cyclopropyltriphenylphosphoniumkation angreifen und sich über einen sechsgliedrigen Übergangszustand in die beobachteten Reaktionsprodukte umlagern:



Der nukleophile Angriff eines negativ geladenen Sauerstoffatoms am positiven Phosphoratom des Cyclopropyltriphenylphosphoniumkations dürfte dabei der wahrscheinlichere Mechanismus sein, da sich die negative Ladung bevorzugt am elektronegativen Sauerstoff aufhält und diesem dadurch einen starken nukleophilen Charakter verleiht. Außerdem wird durch diesen Angriff eine stabile P-O-Bindung gebildet. Eine ähnliche Stabilisierung über einen sechsgliedrigen Übergangszustand wurde bereits in Kapitel C.2.2.3 diskutiert.

#### C.4.3 Diskussion

Die Reaktionen von Cyclopropylidentriphenylphosphan mit C,H-aciden Verbindungen verlaufen im allgemeinen nach dem im Abschnitt C.4.1 angegebenen Schema.

Dabei hängt es von der Nukleophilie des im ersten Reaktionsschritt gebildeten Anions ab, ob und wie das System weiterreagiert.

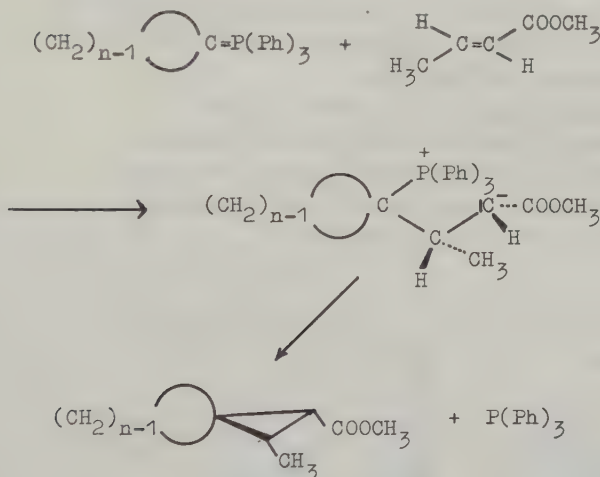
Weitere vertiefte Untersuchungen dieser Art mit verschiedenen Phosphoryliden und C,H-aciden Komponenten müssen die Gültigkeit der angegebenen Mechanismen endgültig beweisen.

#### C.5 Reaktionen von Cycloalkylidentriphenylphosphanen mit aktiven C=C-Doppelbindungen

##### C.5.1 Reaktionen mit E-Crotonsäuremethylester

Durch die Arbeiten von G. Joachim<sup>50</sup> konnte gezeigt werden, daß sich das Betain der Umsetzung von Phosphoryliden mit E-Crotonsäuremethylester unter Bildung von Cyclopropanderivaten und Triphenylphosphin

stabilisiert. Es soll nun die Möglichkeit untersucht werden, durch Verwendung von Cycloalkylidetriphenylphosphoranen zu spirocyclischen Verbindungen zu gelangen.



Die Stereochemie dieser Reaktion bezüglich Z- und E-Isomerie am Cyclopropanring wurde von G. Joachim eingehend untersucht.

Danach entstehen bei Verwendung von E-Crotonsäuremethylester 91 % Z-Produkt neben 7 % E-Produkt.<sup>50,136</sup>

#### C.5.1.1 Reaktion von Cyclopropylidetriphenylphosphoran mit E-Crotonsäure-methylester

Stellt man das Cyclopropylidetriphenylphosphoran in absolutem Benzol nach der Kalium-tert.butylatmethode dar und setzt es mit einer äquivalenten Menge E-Crotonsäuremethylester um, so schlägt die Farbe momentan von orangerot nach dunkelkarminrot um. Bei mehrstündigem Sieden unter Rückfluß nimmt

die Reaktionsmischung wieder eine dunkelorange-rote Farbe an. Beim sauren Aufarbeiten erhält man das Cyclopropylidentriphenylphosphoran als Oxid nahezu quantitativ wieder zurück, anstatt des erwarteten E-Crotonsäuremethylesters isoliert man jedoch eine Substanz, die nach NMR- und Massenspektrum dem dimeren Crotonester entspricht.

Das Ylid fungiert hier also als Katalysator.

Daß es eine katalytische Wirkung ist, erkennt man daran, daß auch ein zehnfacher Überschuß an E-Crotonsäuremethylester vollständig dimerisiert wird, ohne daß das Ylid verändert wird.

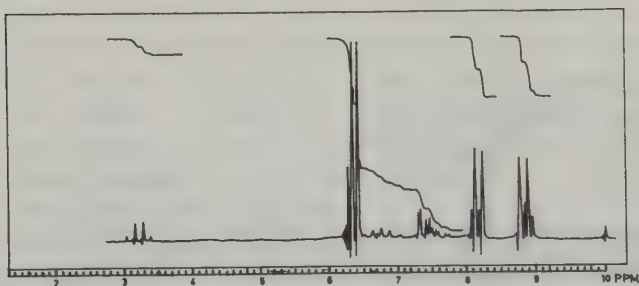
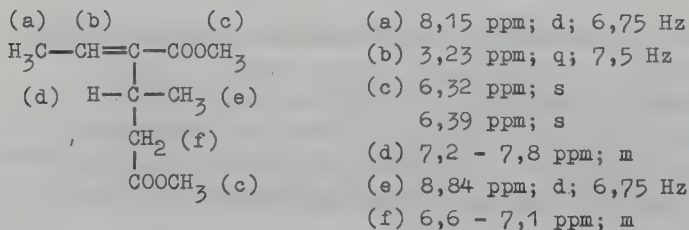
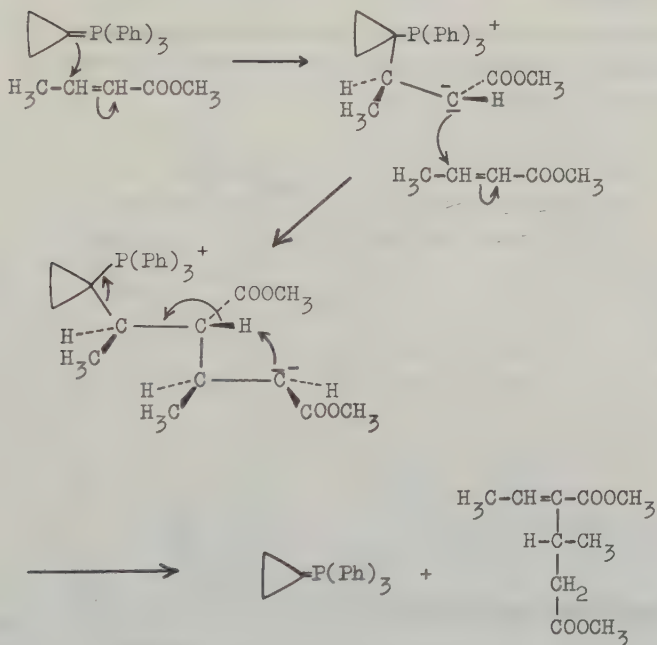


Abb. 31: NMR-Spektrum des dimeren Crotonesters

Das NMR-Spektrum dieser Substanz läßt sich folgendermaßen zuordnen:



Für die Dimerisierung des E-Crotonsäuremethylesters läßt sich folgender Mechanismus formulieren:



#### C.5.1.2 Höhere Cycloalkylidentriphenylphosphorane

Setzt man die homologen Cycloalkylidentriphenylphosphorane auf die gleiche Weise mit E-Crotonsäuremethylester um, so isoliert man beim Cyclobutyliden- und Cyclopentylidentriphenylphosphoran jeweils ein Substanzgemisch. Die höher siedende Komponente erweist sich jeweils als der bereits beschriebene dimere Crotonester. Die niedriger siedenden Kompo-

nenten lassen sich durch präparative Gaschromatographie an einer Chromosorb W/SE 30 -Säule rein gewinnen.

Ihre NMR-Spektren weisen drei Signalgruppen auf, die sich den entsprechenden spirocyclischen Verbindungen zuordnen lassen:

|                                 |                   |
|---------------------------------|-------------------|
| $-O-CH_3$ -Protonen             | 6,4 ppm (s)       |
| Cyclobutyl- bzw.                | 8,0 ppm           |
| Cyclopentylprotonen             | bzw. 8,4 ppm      |
| Cyclopropan- und Methylprotonen | 8,7 - 9,1 ppm (m) |

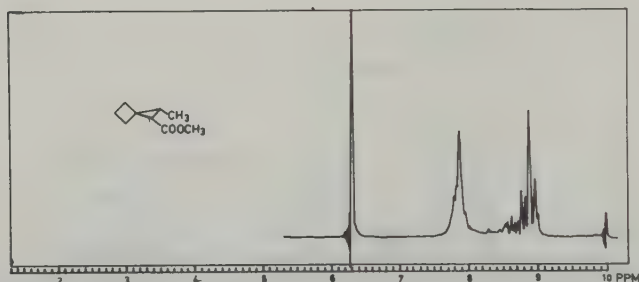


Abb. 32: NMR-Spektrum von 1-Methyl-Spiro(2,3)hexan-2-carbonsäuremethylester

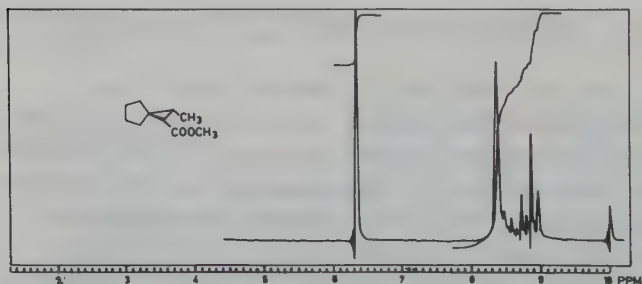
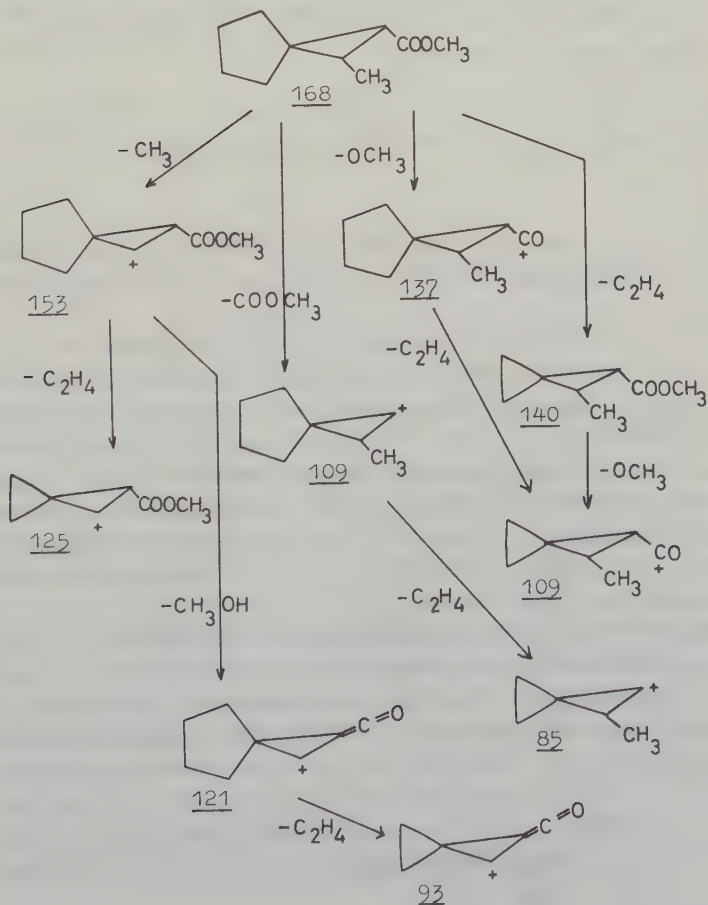


Abb. 33: NMR-Spektrum von 1-Methyl-Spiro(2,4)heptan-2-carbonsäuremethylester

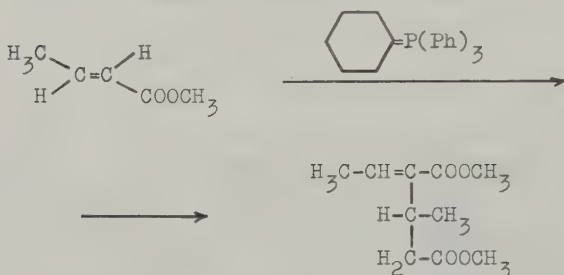
IR- und Massenspektren sowie C,H-Analysen bestätigen das Vorliegen dieser Substanzen.

Abbauewege des 1-Methyl-spiro(2,4)heptan-2-carbonsäuremethylesters im Massenspektrum:



Entsprechende Abbauwege lassen sich auch aus dem Massenspektrum des 1-Methyl-spiro(2,3)hexan-2-carbonsäuremethylester ableiten. Auch hier tritt als typische Fragmentierung die Abspaltung von Äthylen aus dem unsubstituierten Ring auf.

Bei der Umsetzung von Cyclohexylidetriphenylphosphoran erhält man als einheitliches Reaktionsprodukt wieder dimeren Crotonester:

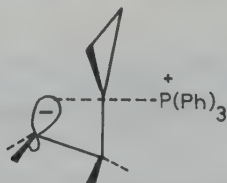


### C.5.1.3 Diskussion

Die Bildung der Spiroverbindungen entspricht dem erwarteten und in Abschnitt C.5.1 beschriebenen Mechanismus.

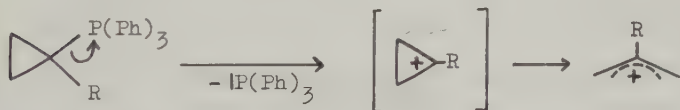
Der zweite Reaktionsschritt ist dabei eine intramolekulare  $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktion.

Dadurch wird es verständlich, warum beim Cyclopropylidetriphenylphosphoran kein Spiropentanderivat auftritt. Eine  $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktion müßte über einen ebenen Übergangszustand verlaufen (Walden-Umkehr):



Dieser Übergangszustand wird jedoch durch die Ringspannungseffekte verhindert, so daß die Dimerisierung des Crotonesters schneller abläuft.

Ein  $S_N1$ -Mechanismus kann ebenfalls nicht vorliegen, da ein solcher über ein Cyclopropylkation verlaufen müßte. Dieses würde sofort eine disrotatorische Ringöffnung zum Allylkation erleiden<sup>137</sup>:

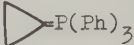
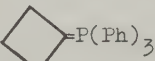
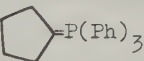
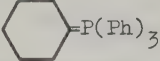


Weitere mögliche Substitutionsmechanismen am Cyclopropan wurden in jüngerer Zeit diskutiert.<sup>138,139</sup>

Auch die Reaktion von Cyclohexylidetriphenylphosphoran mit E-Crotonsäuremethylester führt zu keinem Spiroprodukt, da die Einebnung des Sechsringes großen Energieaufwand erfordert<sup>91</sup>. Sterische Effekte können hier nicht ausschlaggebend sein, da die Umsetzung von Cyclohexylidetriphenylphosphoran mit Fumarsäuredimethylester (s.u.) zu einer sofortigen Reaktion führt.

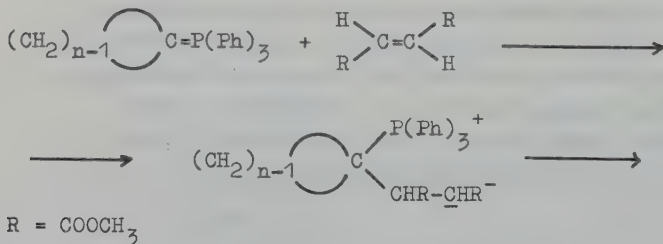
Aus der prozentualen Zusammensetzung der erhaltenen Reaktionsprodukte erkennt man, daß eine  $S_N2$ -Reaktion am Fünfring am günstigsten verläuft. Beim Vierring erhält man etwa zu gleichen Teilen Spiroringschluß und Dimerisierung, während beim Drei- und Sechsring die Aktivierungsenergie für die Spiropentan- bzw. Spirooctanbildung zu hoch liegt, so daß nur Dimerisierung des E-Crotonsäuremethylesters eintritt.

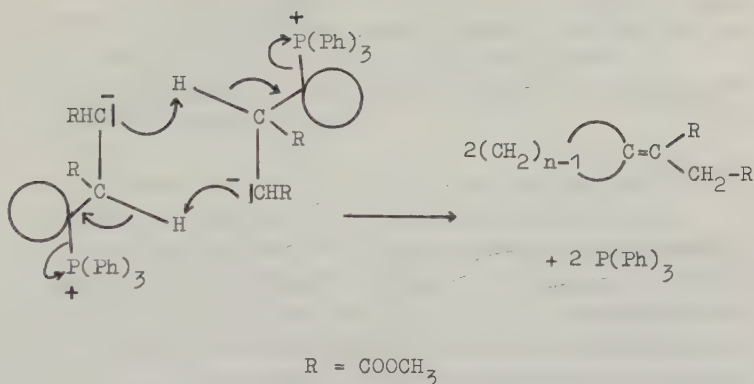
Tab. 11: Prozentuale Zusammensetzung der Reaktionsprodukte der Umsetzungen von Cycloalkylidentriphenylphosphoranen mit E-Crotonsäuremethylester

| eingesetztes Ylid                                                                                   | dimerer Crotonester | Spiro-verbindung |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------|------------------|
|  $\text{=P(Ph)}_3$ | 100 %               | -                |
|  $\text{=P(Ph)}_3$ | 40 %                | 60 %             |
|  $\text{=P(Ph)}_3$ | 20 %                | 80 %             |
|  $\text{=P(Ph)}_3$ | 100 %               | -                |

#### C.5.2 Reaktionen mit Fumarsäuredimethylester

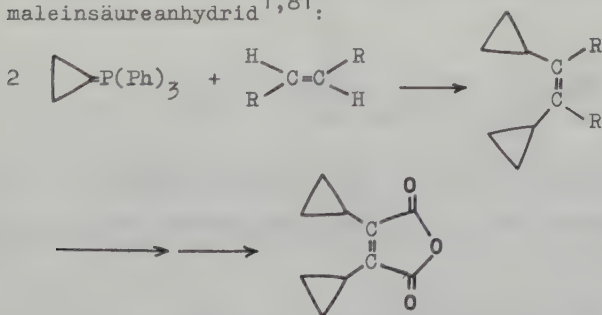
Wie G. Joachim zeigen konnte, stabilisiert sich das Betain der Umsetzung von Alkylidentriphenylphosphoranen mit Fumarsäuredimethylester unter intermolekulare Wasserstoffübertragung zu Olefinen<sup>50</sup>. Durch Verwendung von Cycloalkylidentriphenylphosphoranen sollte man auf diese Weise Ringverbindungen mit exocyclischer Doppelbindung erhalten:





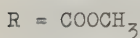
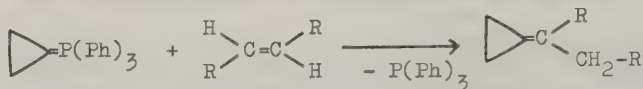
#### C.5.2.1 Reaktion von Cyclopropylidentriphenylphosphoran mit Fumarsäuredimethylester

T. Denzel erhielt bei der Umsetzung von Cyclopropylidentriphenylphosphoran mit Fumarsäuredimethylester in einer 2:1-Reaktion Dicyclopropylmaleinsäureanhydrid<sup>1,81</sup>:



Diese Reaktion konnte nicht reproduziert werden; es wurde in jedem Fall eine 1:1-Reaktion gefunden.

Diese führt jedoch nicht zum erwarteten Cyclopropanderivat mit exocyclischer Doppelbindung, sondern zum Cyclopropylmaleinsäuredimethylester.



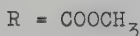
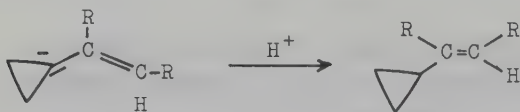
Die Reaktion bleibt also nicht auf der Stufe dieses Cyclopropylidenbernsteinsäuredimethylesters stehen.

Dieser wandelt sich in einem ionogenen Prozeß in den Cyclopropylmaleinsäuredimethylester um.

Im Cyclopropylidenbernsteinsäuredimethylester ist ein Proton der  $\text{CH}_2$ -Gruppe einmal durch die benachbarte Estergruppe acidifiziert, zum anderen durch die Möglichkeit zur Ausbildung eines resonanzstabilisierten Allylanions. Durch diese Mesomerie wird gleichzeitig die Ringspannung im Dreiring aufgehoben, das Gleichgewicht dürfte also weitgehend auf der linken Seite liegen:



Durch Protonenübertragung geht also das Cyclopropylidenenderivat in den Cyclopropylmaleinsäuredimethylester über:



Formal entspricht dieser Übergang einer sigma-tropen 1,3-Wasserstoffverschiebung. Dieser Prozeß ist jedoch nach den Prinzipien der Erhaltung der Orbitalsymmetrie im sterisch günstigen suprafacialen Übergang verboten<sup>137</sup>.

Das NMR-Spektrum des Cyclopropylmaleinsäuredimethylesters weist im Olefinbereich bei 4,25 ppm ein Singulett auf; bei 6,25 und 6,38 ppm erscheinen zwei Singulett für die O-CH<sub>3</sub>-Gruppen und zwischen 8,15 und 9,40 ppm zwei Multipletts im Verhältnis 1:4, die den Cyclopropanprotonen zuzuordnen sind.

Das IR-Spektrum zeigt bei 1725 cm<sup>-1</sup> die Carbonylschwingung und bei 1625 cm<sup>-1</sup> die Bande der C=C-Doppelbindung.

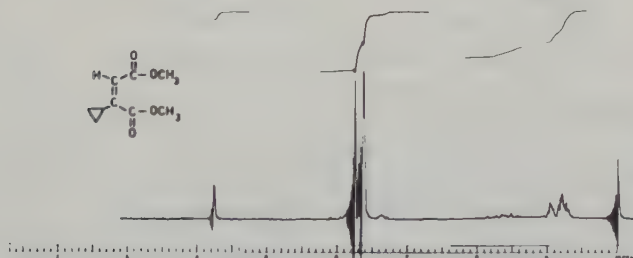


Abb. 34: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des Cyclopropylmaleinsäuredimethylesters

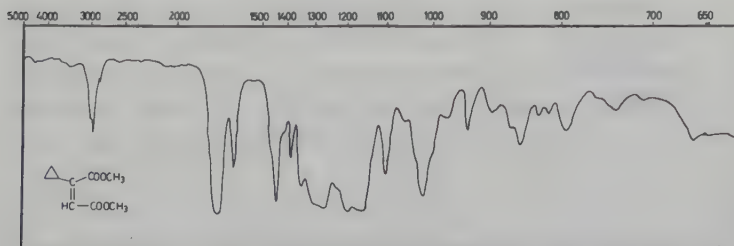
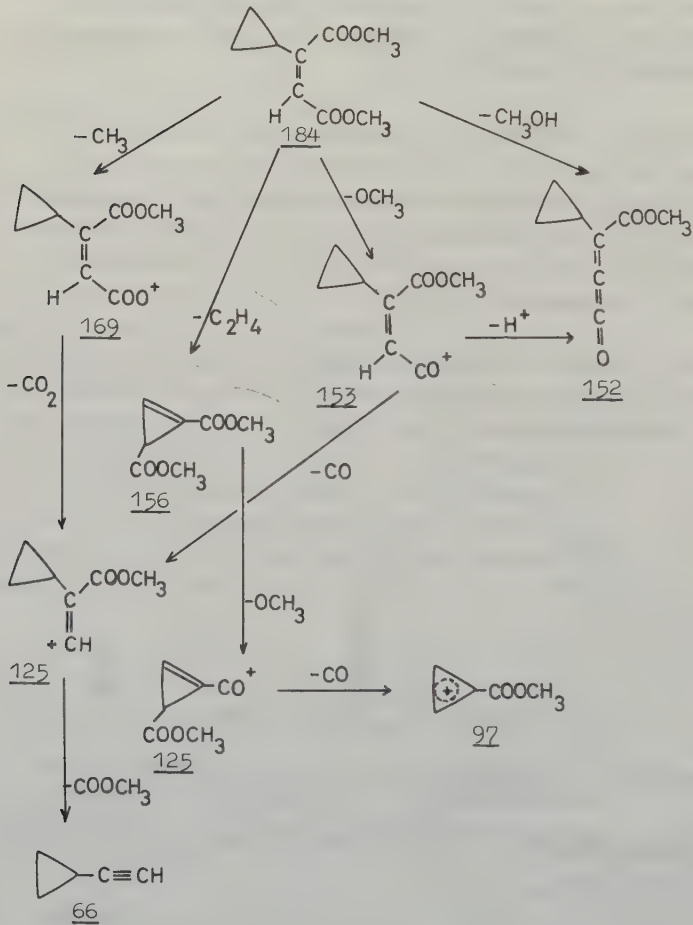


Abb. 35: IR-Spektrum des Cyclopropylmaleinsäuredimethylesters

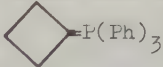
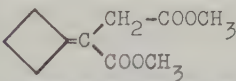
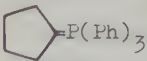
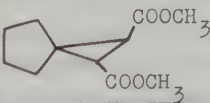
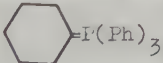
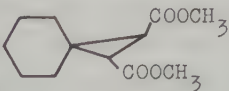
Im Massenspektrum erkennt man folgende Abbauwege:



### C.5.2.2 Höhere Cycloalkylidentriphenylphosphorane

Setzt man die homologen Cycloalkylidentriphenylphosphorane mit Fumarsäuredimethylester um, so isoliert man neben geringen Mengen nicht umgesetzten Fumarsäuredimethylesters folgende Produkte:

Tab. 12: Reaktionsprodukte der Umsetzungen von Cycloalkylidentriphenylphosphoranen mit Fumarsäuredimethylester

| Ylid                                                                              | Reaktionsprodukte                                                                 | m/e | Sdp./Schmp.             |
|-----------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|-----|-------------------------|
|  |  | 198 | 80°C/0,1 Torr<br>(Sdp.) |
|  |  | 212 | 88°C/0,1 Torr<br>(Sdp.) |
|  |  | 226 | 65°C (Schmp.)           |

Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des Cyclobutylidenbernsteinsäuredimethylesters erkennt man bei 6,93 ppm das Singulett für die  $\text{CH}_2$ -Gruppe; die Lage dieses Signals stimmt mit allen von G. Joachim dargestellten Alkylidenbernsteinsäuredimethylesterderivaten überein <sup>50a</sup>. Außerdem erkennt man für die Cyclobutanprotonen im Gegensatz zu der in Kap. C.5.1.2 beschriebenen Spirohexanverbindung eine starke Aufspaltung (Abb. 36).

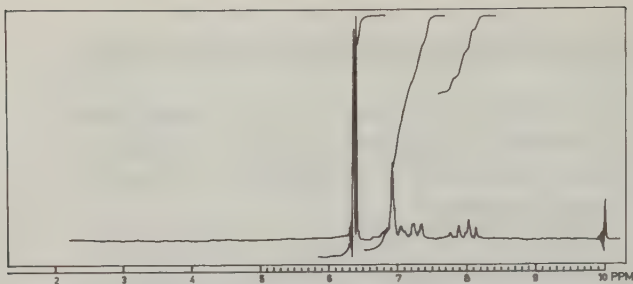


Abb. 36:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des Cyclobutylidenbernsteinsäuredimethylesters

In den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der beiden anderen Verbindungen fehlt das Signal der  $\text{CH}_2$ -Gruppe; dagegen tritt bei 7,70 bzw. 7,73 ppm ein Singulett auf, das im Vergleich mit dem von G. Joachim dargestellten 3,3-Dimethylcyclopropan-1,2-transdicarbonsäuredimethylester und ähnlichen Cyclopropandicarbonsäurederivaten den Cyclopropanprotonen zuzuordnen ist.

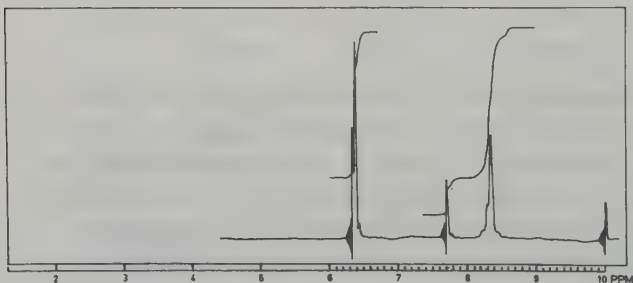


Abb. 37:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von Spiro(2,4)heptan-1,2-dicarbonsäuredimethylester

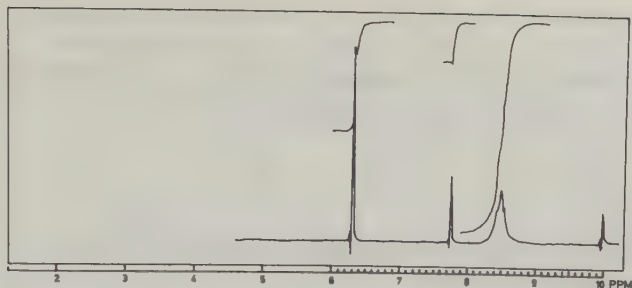


Abb. 38:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von Spiro(2,5)octan-1,2-dicarbonsäuredimethylester

Diese überraschenden Befunde lassen sich folgendermaßen erklären:

Es hat sich gezeigt, daß sich das Betain der Umsetzung von Isopropylidetriphenylphosphoran mit Fumarsäuredimethylester aus sterischen Gründen leichter über einen intramolekularen  $\text{S}_{\text{N}}2$ -Mechanismus als über eine intermolekulare H-Übertragung stabilisiert, da das wandernde H in diesem Betain zu stark abgeschirmt ist<sup>50a</sup>.

Diesem Mechanismus steht bei den Drei- und Vierringverbindungen die starke Winkelspannung im  $\text{S}_{\text{N}}2$ -Übergangszustand entgegen, so daß hier die sterisch ungünstige H-Übertragung stattfindet, wobei die Ringspannung im Cyclobutylidenderivat gegenüber dem Cyclopropylidenderivat bereits so abgeschwächt ist, daß sich der Cyclobutylidenbernsteinsäuredimethylester nicht mehr zum Maleinsäurederivat umlagert.

In den Fünf- und Sechsringverbindungen ist dagegen die  $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktion schwächer behindert als die H-Übertragung, so daß in diesen Fällen die beobachteten Spiroverbindungen entstehen.

Eingehende sterische Untersuchungen von G. Joachim haben ergeben, daß die Estergruppen im erwähnten

3,3-Dimethylcyclopropan-1,2-dicarbonsäuredimethylester E-ständig sind. Da auch bei den erhaltenen Spiroverbindungen einheitliche Produkte entstanden sind, darf man diesen ebenfalls E-Konfiguration zuschreiben.

## C.6 Reaktion von Cyclopropylidentriphenylphosphoran mit Cyclohexenoxid

### C.6.1 Darstellung von 3,4-Tetramethylen-5,5-dimethylen-2-oxa-triphenylphospholan-1

Wie bereits T. Denzel zeigen konnte, reagiert das Cyclopropylidentriphenylphosphoran, wenn es in benzolischer Lösung nach der Lithiumphenylmethode hergestellt wurde, zum heterocyclischen 3,4-Tetramethylen-5,5-dimethylen-2-oxa-triphenylphospholan-1<sup>1,81</sup>:

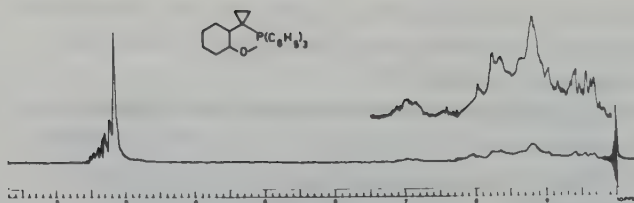
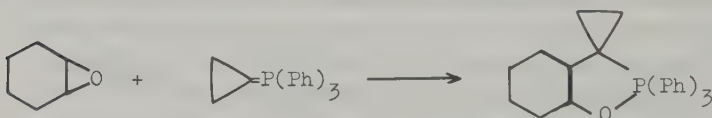


Abb. 39: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des 3,4-Tetramethylen-5,5-dimethylen-2-oxa-triphenylphospholan-1

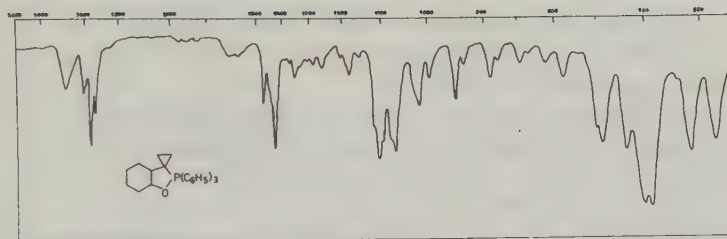
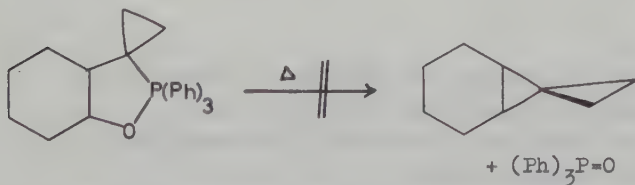


Abb. 40: IR-Spektrum des 3,4-Tetramethylen-5,5-dimethylen-2-oxa-triphenylphospholan-1

Diese Substanz ist thermisch so stabil, daß sie im Hochvakuum unzersetzt destilliert werden kann, während die Betaine der bisher bekannten Umsetzungen thermisch instabil sind und beim Erhitzen Triphenylphosphinoxid abspalten<sup>52</sup>.

Eine solche Abspaltung müßte in diesem Fall zu einem Spiropentanderivat führen, wurde aber nicht beobachtet:



Für die heterocyclische Ringform sprechen ferner die Löslichkeit in unpolaren Lösungsmitteln wie Benzol oder Äther und vor allem die hohe <sup>31</sup>P-Kernresonanz von  $\delta_p = +48,8$  ppm (gegen Phosphorsäure als inneren Standard).

Ein von E. E. Schweizer auf einem anderen Reaktionsweg dargestelltes Phospholan zeigte eine ähnlich hohe  $^{31}\text{P}$ -Resonanz, wurde jedoch nicht auf ihr thermisches Verhalten geprüft<sup>140</sup>.

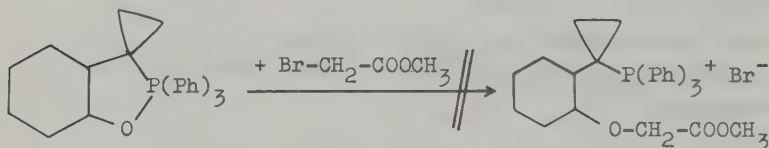
Weitere Beispiele für die heterocyclische Ringform von Betainen sind bisher nur wenig beschrieben<sup>141,142</sup>.

### C.6.2 Reaktionen von 3.4-Tetramethylen-5.5-dimethylen-2-oxa-triphenylphospholan-1

Alle durchgeführten Reaktionen des Phospholans hatten die Öffnung der P-O-Bindung zur Folge.

Die erhaltenen Produkte (siehe Schema) konnten durch spektroskopische Daten und C,H-Analyse identifiziert werden.

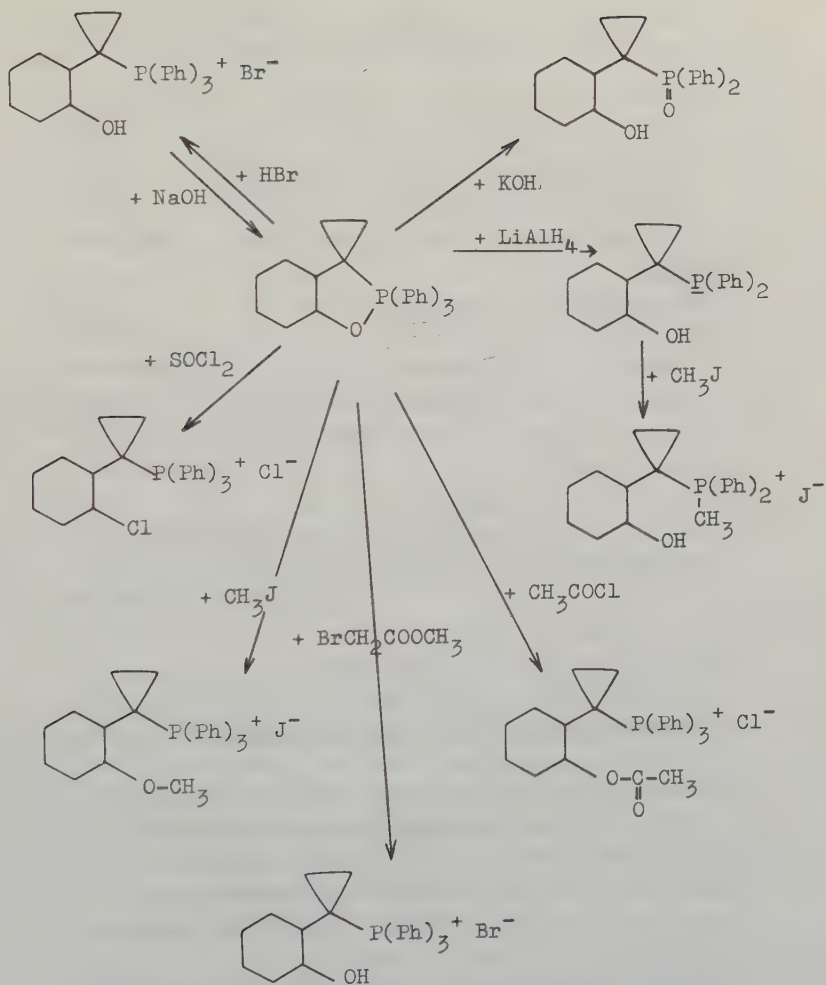
Die Reaktion mit Bromessigsäuremethylester führt nicht zum erwarteten Ringöffnungsprodukt:



sondern zum Cyclopropyl-1-( $\beta$ -hydroxy-cyclohexyl)-1-triphenylphosphoniumbromid (siehe Schema).

Es hat also eine  $\alpha$ -Eliminierung am Bromessigsäuremethylester stattgefunden.

Eliminierungsreaktionen am Bromessigsäuremethylester mit Phosphoranen wurden bereits von H. Dornauer gefunden und ausführlich untersucht<sup>143</sup>.



## D. Experimenteller Teil

Die im experimentellen Teil angegebenen Schmelz- und Siedepunkte sind nicht korrigiert.

Die Spektren wurden an folgenden Geräten aufgenommen:

Massenspektren: Varian MAT, CH 4 B;

IR-Spektren: Beckman IR - 5 A;

NMR-Spektren: Japan Electron Optics Co. Ltd. (JEOL), C - 60 H; die Aufnahmen für den H/D-Austausch erfolgten an einem JNM-PS-100 -Gerät der gleichen Firma;

UV-Spektren: Leitz/Unicam, SP 800.

Die C,H-Analysen wurden an einem "C-H-N Mikro-monar" der Firma Heraeus durchgeführt.

### D.1 Darstellung der Phosphoniumsalze

Die n- bzw. i-Alkyltriphenylphosphoniumsalze wurden aus den entsprechenden Alkylbromiden mit Triphenylphosphin in diversen Lösungsmitteln dargestellt. Die Reinigung erfolgte, wenn nicht anders angegeben, durch Umkristallisation aus Methanol/Äther.

Eine Übersicht über die dargestellten Phosphoniumsalze gibt Tab. 13.

Tab. 13: Dargestellte Phosphoniumsalze des Typs  
 $R-P(Ph)_3^+ Br^-$

| R           | Schmp.(°C) | Lsgm.  | Ausb.(%) | Lit.      |
|-------------|------------|--------|----------|-----------|
| Methyl      | 232 °C     | Ather  | 95       | 144       |
| n-Propyl    | 225 °C     | Benzol | 85       | 4         |
| i-Propyl    | 238 °C     | Toluol | 70       | 145       |
| n-Butyl     | 244 °C     | Benzol | 85       | 146       |
| 4-Brombutyl | 205 °C     | Benzol | 97       | 12<br>147 |
| Benzyl      | 290 °C     | Benzol | 96       | 148       |

Cyclopropyltriphenylphosphoniumbromid

$\alpha$ -Brom- $\gamma$ -butyrolacton<sup>9</sup>

Zu einer Mischung von 370 g (4,3 mol)  $\gamma$ -Butyrolacton und 7,5 ml Phosphortribromid in einem 2-l-Dreihalskolben mit Rührer, Rückflußkühler und Tropftrichter gibt man bei 100 °C im Laufe von 4 h langsam 650 g (4,1 mol) Brom hinzu. Man erhitzt noch weitere 2 h bei 130 °C und destilliert das entstandene hellgelbe Produkt zur Reinigung zwei mal im Vakuum.

Sdp.: 130 °C/18 Torr;

Ausbeute: 568 g ( $\hat{=}$  80 % d. Th.).

$\alpha$ -Triphenyl-[ $\gamma$ -butyrolacton]-phosphoniumbromid<sup>1</sup>

165 g (1 mol) frisch destilliertes  $\alpha$ -Brom- $\gamma$ -butyrolacton und 262 g Triphenylphosphin (1 mol) werden in 500 ml Benzol gelöst. Man rührt bei Raumtemperatur, bis sich Kristallkeime bilden und dann weitere 12 h bei maximal 50 °C. Dabei fällt das Phosphoniumsalz

als hellgelber Kristallbrei aus, der abfiltriert und in wenig heißem Methanol gelöst wird. Nach dem Abkühlen fällt man mit Äther das nahezu farblose  $\alpha$ -Triphenyl- $[\gamma$ -butyrolacton]-phosphoniumbromid aus, filtriert und trocknet über Phosphorpentoxid im Hochvakuum.

Schmp.: 184 °C;

Ausbeute: 350 g ( $\hat{=}$  82 % d. Th.).

#### Cyclopropyltriphenylphosphoniumbromid<sup>1</sup>

213 g (0,5 mol)  $\alpha$ -Triphenyl- $[\gamma$ -butyrolacton]-phosphoniumbromid werden in einem 500-ml-Rundkolben im Ölbad auf 215 °C erhitzt. Die Temperatur wird so lange beibehalten, bis kein Kohlendioxid mehr entweicht. Nach dem Abkühlen hinterbleibt eine glasartige, braunrote Masse, die in heißem Methanol aufgenommen wird. Nach dem Abkühlen fällt man das Phosphoniumsalz mit Äther aus, filtriert und trocknet im Hochvakuum über Phosphorpentoxid.

Schmp.: 182 °C;

Ausbeute: 166 g ( $\hat{=}$  85 % d. Th.).

#### Cyclobutyltriphenylphosphoniumbromid<sup>12,147</sup>

Zu einer Suspension von 9,5 g (20,0 mmol) 4-Brombutyl-1-triphenylphosphoniumbromid in 75 ml abs. Äther tropft man unter Stickstoffschutz einen 10 %igen Überschuß von 2 Äquivalenten Lithiumphenyllösung. Nachdem über Nacht bei Raumtemperatur gerührt wurde, leitet man trockenen Bromwasserstoff in die rote Lösung ein. Das ausfallende Phosphoniumsalz filtriert man ab und kristallisiert zwei mal aus wenig heißem Wasser um.

Schmp.: 274 °C;

Ausbeute: 6 g ( $\hat{=}$  76 % d. Th.)

Höhere Cycloalkyl- und 1-Phenylcycloalkyl-tri-phenylphosphoniumbromide (Bestmann-Kranz-Verfahren)

Zu einer abs. benzolischen Lösung von 100 mmol der Ylidkomponente tropft man unter Stickstoffschutz langsam eine Lösung von 50 mmol der  $\omega, \omega'$ -Dibromalkankomponente in wenig abs. Benzol zu. Man rührt, bis sich die Reaktionsmischung vollständig entfärbt hat, filtriert das Salzgemisch ab und kristallisiert zwei mal aus heißem Wasser um<sup>10</sup>.

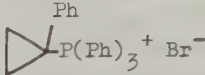
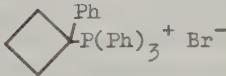
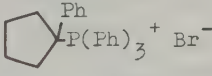
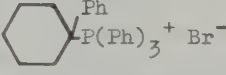
Bei Verwendung von Benzylidentriphenylphosphoran als Ylidkomponente muß aus Acetonitril umkristallisiert werden, wobei nach dem Erkalten das Benzyltriphenylphosphoniumbromid quantitativ ausfällt; aus dem Filtrat fällt man dann mit Äther das entsprechende 1-Phenylcycloalkyl-1-triphenylphosphoniumbromid<sup>117</sup>.

Tab. 14 gibt Aufschluß über die dargestellten Phosphoniumsalze.

Tab. 14: Dargestellte Cycloalkyl- und 1-Phenylcycloalkyl-1-triphenylphosphoniumbromide

| Ylidkomponente                      | $\omega, \omega'$ -Dibromalkan        | Phosphoniumsalz                                                                                                                                                                 |
|-------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $(\text{Ph})_3\text{P}=\text{CH}_2$ | $\text{Br}-(\text{CH}_2)_4-\text{Br}$ |  $\text{P}(\text{Ph})_3^+ \text{Br}^-$<br>Schmp.: 262 °C<br>Ausbeute: 70 % d.Th.<br>Lit.: 10   |
| $(\text{Ph})_3\text{P}=\text{CH}_2$ | $\text{Br}-(\text{CH}_2)_5-\text{Br}$ |  $\text{P}(\text{Ph})_3^+ \text{Br}^-$<br>Schmp.: 263 °C<br>Ausbeute: 68 % d.Th.<br>Lit.: 10 |

Tab. 14 (Fortsetzung)

| Ylidkomponente                              | $\omega, \omega'$ -Dibromalkan        | Phosphoniumsalz                                                                                                                                |
|---------------------------------------------|---------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $(\text{Ph})_3\text{P}=\text{CH}-\text{Ph}$ | $\text{Br}-(\text{CH}_2)_2-\text{Br}$ |  <p>Schmp.: 266 °C<br/>Ausbeute: 65 % d.Th.<br/>Lit.: 117</p> |
| $(\text{Ph})_3\text{P}=\text{CH}-\text{Ph}$ | $\text{Br}-(\text{CH}_2)_3-\text{Br}$ |  <p>Schmp.: 205 °C<br/>Ausbeute: 69 % d.Th.<br/>Lit.: 117</p> |
| $(\text{Ph})_3\text{P}=\text{CH}-\text{Ph}$ | $\text{Br}-(\text{CH}_2)_4-\text{Br}$ |  <p>Schmp.: 148 °C<br/>Ausbeute: 70 % d.Th.<br/>Lit.: 117</p> |
| $(\text{Ph})_3\text{P}=\text{CH}-\text{Ph}$ | $\text{Br}-(\text{CH}_2)_5-\text{Br}$ |  <p>Schmp.: 142 °C<br/>Ausbeute: 61 % d.Th.<br/>Lit.: 117</p> |

Die Analysendaten, Ausbeuten und Spektren aller dargestellten Phosphoniumsalze entsprachen denen der angegebenen Literatur.

## D.2 Darstellung der Alkylidentriphenylphosphorane

### Natriumamidmethode

In ein mehrfach mit Stickstoff gespültes und evakuiertes Schlenkrohr kondensiert man etwa 300 ml trockenes Ammoniak. Durch Zugabe von 55 mmol Natrium

entsteht die charakteristische blaue Lösung, die nach Zugabe von katalytischen Mengen Eisen(III)-nitrat unter Natriumamidbildung in grau übergeht. Zu dieser Suspension gibt man 50 mmol trockenes Phosphoniumsalz und läßt unter Rühren das Ammoniak über ein Quecksilberventil abdampfen. Den trockenen Rückstand nimmt man in etwa 250 ml absolutem Lösungsmittel auf und erhitzt kurze Zeit unter Rückfluß zum Sieden. Durch Filtration über eine G3-Fritte erhält man eine klare, salzfreie Lösung des Phosphorans.

#### Lithiumorganische Methode

Zu einer Suspension von 50 mmol des Phosphoniumsalzes in einem absoluten Lösungsmittel tropft man unter Stickstoffschutz 50 mmol der Lithiumorganyl-lösung. Man rührt bei Raumtemperatur, bis das ganze Salz unter Rotfärbung in Lösung gegangen ist; ein Gilman-Farbttest<sup>113</sup> auf metallorganische Verbindungen muß dann negativ sein. Verwendet man das Phosphoniumsalz im Überschuß, so filtriert man vor der Umsetzung über eine Fritte ab.

#### Kalium-tert.butylat-methode

Zu einer Suspension von 50 mmol des Phosphoniumsalzes in einem absoluten Lösungsmittel gibt man unter Stickstoffschutz einen etwa 10 %igen Überschuß an Kalium-tert.butylat und rührt bei Raumtemperatur, bis sich das Ylid vollständig gebildet hat. Von den unlöslichen Produkten wird vor der Umsetzung abfiltriert.

### D.3 Alkalische Verseifung von Phosphoniumsalzen

Die als Vergleichssubstanzen benötigten Alkyl- bzw. Cycloalkyldiphenylphosphinoxide wurden durch alkalische Verseifung der entsprechenden Phosphoniumsalze gewonnen.

Dazu erhitzt man das Phosphoniumsalz in 20 %iger methanolischer Kalilauge über Nacht unter Rückfluß zum Sieden, zieht das Lösungsmittel ab und nimmt in einem Wasser/Benzol-Gemisch auf. Die organische Phase trennt man ab und trocknet mit Natriumsulfat. Das nach dem Abziehen des Benzols erhaltene Phosphinoxid kristallisiert man aus Cyclohexan um.

Tab. 15: Dargestellte Phosphinoxide vom Typ  $R-P(Ph)_2O$

| R          | Schmp. | Lit.      | R             | Schmp. | Lit. |
|------------|--------|-----------|---------------|--------|------|
| $CH_3$     | 103 °C | 16<br>149 | $c-C_3H_5$    | 132 °C | 1    |
| $n-C_3H_7$ | 92 °C  | 150       | $c-C_4H_7$    | 156 °C | 10   |
| $i-C_3H_7$ | 137 °C | 151       | $c-C_5H_9$    | 110 °C | 10   |
| $n-C_4H_9$ | 139 °C | 152       | $c-C_6H_{11}$ | 163 °C | 10   |

### D.4 H/D-Austausch an Alkyltriphenylphosphoniumsalzen

Zur Messung der H/D-Austauschgeschwindigkeit werden jeweils 0,25 mol des Phosphoniumsalzes in ein NMR-Röhrchen eingewogen und in 400  $\mu$ l  $d_4$ -Methanol gelöst. Nach der Aufnahme des NMR-Spektrums für  $t = 0$  werden 100  $\mu$ l einer n/10 Natrium- $d_3$ -methylat-lösung in  $d_4$ -Methanol zugefügt. In Abständen von ca. 20 min wird ein Spektrum aufgenommen und die Integration des  $\alpha$ -H-Signals mit den konstant bleibenden  $\beta$ -H-Signalen verglichen.

Tab. 2: H/D-Austausch am Cyclopropyltriphenylphosphoniumbromid

| Zeit t (min) | Integrationsverhältnis | x (% Umsatz) |
|--------------|------------------------|--------------|
| 0            | 4,0 : 8 : 8            | 0,0          |
| 10           | 3,5 : 8 : 8            | 12,5         |
| 30           | 2,5 : 8 : 8            | 37,5         |
| 53           | 2,2 : 8 : 8            | 45,0         |
| 78           | 1,6 : 8 : 8            | 60,0         |
| 103          | 1,1 : 8 : 8            | 72,5         |
| 145          | 0,7 : 8 : 8            | 82,5         |
| 203          | 0,0 : 8 : 8            | 100,0        |

Tab. 3: H/D-Austausch am Isopropyltriphenylphosphoniumbromid

| Zeit t (min) | Integrationsverhältnis | x (% Umsatz) |
|--------------|------------------------|--------------|
| 0            | 4,0 : 12 : 12          | 0,0          |
| 15           | 3,6 : 12 : 12          | 10,0         |
| 36           | 3,3 : 12 : 12          | 16,8         |
| 62           | 2,9 : 12 : 12          | 27,5         |
| 93           | 2,5 : 12 : 12          | 37,5         |
| 113          | 2,2 : 12 : 12          | 45,0         |
| 155          | 2,0 : 12 : 12          | 50,0         |

Aus der graphischen Darstellung der Abhängigkeit des prozentualen Umsatzes von der Zeit (Abb. 17) erhält man folgende Halbwertszeiten:

Cyclopropyltriphenylphosphoniumbromid:  $t_{1/2} = 56 \text{ min}$ ,  
 Isopropyltriphenylphosphoniumbromid:  $t_{1/2} = 150 \text{ min}$ .

#### D.5 Darstellung von salzfreiem Cyclopropylidentriphenylphosphoran

Die Darstellung von salzfreiem Cyclopropylidentriphenylphosphoran erfolgt nach der Natriumamidmethode (s.o.) mit der doppelt äquivalenten Menge Natrium. Nach dem Abdampfen des Ammoniaks wird mehrere Male evakuiert und mit Stickstoff gespült, um das restliche Ammoniak zu entfernen. Darauf wird in etwa 250 ml absolutem und mit Stickstoff gesättigtem Benzol aufgenommen und etwa 15 min bei Raumtemperatur gerührt. Nach dieser Zeit wird durch eine G3-Fritte abfiltriert und man erhält eine gelbgrüne Lösung von Cyclopropylidentriphenylphosphoran.

Zur Aufnahme des NMR-Spektrums wird ein solcher Ansatz im Vakuum vom Lösungsmittel befreit und der kristalline Rückstand im Hochvakuum bei Raumtemperatur getrocknet.

NMR-Spektrum ( $C_6H_6$ ): 7,9 ppm (d,  $^3J_{P-H} = 27$  Hz).

#### D.6 Umsetzungen von Cyclopropyltriphenylphosphoniumbromid mit Lithiumbutyl

##### D.6.1 Vergleichssubstanzen und Analysenmethoden Benzylicyclopropan<sup>1</sup>

Aus 19,2 g (50,0 mmol) Cyclopropyltriphenylphosphoniumbromid wird nach der Kalium-tert.butylatmethode in Benzol das Ylid hergestellt.

Zu dieser Lösung tropft man langsam 5,3 g (50,0 mmol) frisch destillierten Benzaldehyd zu. Dabei verschwindet die orangegelbe Farbe. Man rührt noch etwa 1 h bei Raumtemperatur und schüttelt dann mit verd. Schwefelsäure aus, um die basischen Bestandteile zu entfernen. Die wäßrige Phase extrahiert

man noch zwei mal mit Benzol und trocknet die gesammelten organischen Phasen über Natriumsulfat. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum digeriert man drei mal mit Äther, um die Phosphinoxide abzutrennen und fraktioniert dann im Wasserstrahlvakuum.

Sdp.: 78 °C/16 Torr;

Ausbeute: 4,2 g ( $\hat{=}$  62 % d. Th.);

C<sub>10</sub>H<sub>10</sub> (130,2) Ber. C 92,26 H 7,74

Gef. C 92,42 H 7,51

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 2,0 - 3,1 ppm (m); 3,3 - 3,5 ppm (m);  
8,5 - 9,1 ppm (m).

#### 1-Phenyl-penten(1)<sup>153</sup>

Das als Vergleichssubstanz benötigte 1-Phenyl-penten(1) wurde durch Wittigreaktion von 50 mmol nach der Natriumamidmethode hergestelltem n-Butyliden-triphenylphosphoran mit 50 mmol Benzaldehyd dargestellt. Die Reinigung erfolgte durch fraktionierte Destillation.

Sdp.: 88 °C/18 Torr;

Ausbeute: 5,1 g ( $\hat{=}$  70 % d. Th.)

C<sub>11</sub>H<sub>14</sub> (146,2) Ber. C 90,35 H 9,65

Gef. C 90,55 H 9,45

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 2,6 - 3,0 ppm (m); 3,4 - 3,75 ppm (m);  
4,15 - 4,6 ppm (m); 7,55 - 7,95 ppm (m);  
8,25 - 8,85 ppm (m); 8,95 - 9,30 ppm (m).

#### Cyclopropylbutyldiphenylphosphoniumbromid

38,3 g (100 mmol) Cyclopropyltriphenylphosphoniumbromid werden zu einer Suspension von 3,8 g (100 mmol) Lithiumaluminiumhydrid in 250 ml abs. THF gegeben und 48 h unter Rückfluß zum Sieden erhitzt.

Es bildet sich eine tiefrot gefärbte Lösung \*.  
Danach wird unter Eiskühlung zunächst mit 4 ml Wasser, dann mit 4 ml halbkonz. Salzsäure zersetzt. Die organische Phase wird abgetrennt und die wäßrige noch zwei mal mit wenig Äther extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen trocknet man über Natriumsulfat und engt dann die klare Lösung auf etwa 50 ml ein. Nach Zugabe von 40 g n-Butylbromid wird 36 h unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Dabei fällt das Cyclopropylbutyldiphenylphosphoniumbromid als kristalline Masse aus, wird abfiltriert und aus Methanol/Äther umkristallisiert.

Schmp.: 198 °C;

Ausbeute: 21,7 g ( $\hat{=}$  60 % d. Th.)

$C_{19}H_{24}PBr$  (363,3) Ber. C 62,82 H 6,59  
Gef. C 63,04 H 6,42

$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ): 1,90 - 2,45 ppm (m); 6,60 - 7,10 ppm (m); 7,20 - 7,75 ppm (m); 8,20 - 8,75 ppm (m); 8,95 - 9,55 ppm (m);

IR (KBr): typische Bandenmuster im C-H-Valenzschwingungsbereich (2950, 2860  $cm^{-1}$ ), im P-C-Bereich (1480, 1465, 1435, 1415  $cm^{-1}$ ) und im Arylbereich (Abb. 21).

#### Butylidencyclopropyldiphenylphosphoran

Aus 18,2 g (50,0 mmol) Cyclopropylbutyldiphenylphosphoniumbromid stellt man nach der Kalium-tert.-butylatmethode das Ylid her und entnimmt unter

\*

Das Auftreten tiefrot gefärbter Lösungen bei der Lithiumalanatreduktion von quartären Phosphoniumsalzen führten S. T. D. Gough und S. Trippett auf das intermediäre Auftreten von Phophoryliden zurück<sup>154</sup>.

Stickstoffschutz für die nachstehend beschriebenen Umsetzungen eine entsprechende Menge der Lösung.

#### Wittigreaktion mit Benzaldehyd

30 mmol Ylidlösung werden tropfenweise mit 3,2 g (30 mmol) frisch destilliertem Benzaldehyd versetzt, wobei sich die orangerote Lösung entfärbt. Die Lösung wird mit verd. Schwefelsäure ausgeschüttelt und die wäßrige Phase zwei mal mit Benzol extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet und anschließend fraktioniert destilliert. Anhand von Vergleichsspektren und Siedepunkt erweist sich das erhaltene Olefin als das bereits beschriebene 1-Phenyl-penten(1).

Sdp.: 88 °C/16 Torr;

Ausbeute: 3,1 g ( $\hat{=}$  70 % d. Th.).

Der Destillationsrückstand läßt sich aus Cyclohexan umkristallisieren und erweist sich durch Spektrenvergleich und Mischschmelzpunkt mit authentischem Material als Cyclopropyldiphenylphosphinoxid.

Schmp.: 132 °C.

#### Umsetzung mit Wasser

20 mmol der Ylidlösung versetzt man langsam mit etwa 100 ml Wasser. Unter Rühren erhitzt man die Reaktionsmischung noch etwa eine Stunde zum Sieden und trennt nach dieser Zeit die organische Phase ab. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat zieht man das Lösungsmittel ab und fraktioniert im Vakuum. Anhand der nachfolgend beschriebenen Vergleichssubstanz erweist sich das erhaltene Produkt als Cyclopropylbutylphenylphosphinoxid.

Sdp.: 100 °C/0,1 Torr;

Ausbeute: 5,5 g ( $\hat{=}$  82 % d. Th.).

Cyclopropylbutylphenylphosphinoxid

3,6 g (10,0 mmol) Cyclopropylbutyldiphenylphosphoniumbromid werden in 50 ml 20 %iger methanolischer Kalilauge 10 h unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach dieser Zeit zieht man das Lösungsmittel ab, nimmt den Rückstand in 50 ml Wasser auf und extrahiert drei mal mit wenig Benzol. Die benzolischen Phasen trocknet man über Natriumsulfat, zieht das Lösungsmittel ab und fraktioniert den Rückstand im Vakuum.

Sdp.: 100 °C/0,1 Torr;

Ausbeute: 2,0 g ( $\hat{=}$  91 % d. Th.);

C<sub>13</sub>H<sub>19</sub>OP (222,3) Ber. C 70,25 H 8,62

Gef. C 70,41 H 8,59

IR (KBr): 1170 (P=O), 1430 (PC), 1110 (PC), 995 cm<sup>-1</sup> (PC).

Gaschromatographische Analyse von Phosphinoxidgemischen

Zur analytischen Trennung von Phosphinoxidgemischen hat sich die folgende Säule am besten bewährt:

Säulenlänge: 3 m; Säulendurchmesser: 3/8 Zoll;

Trägermaterial: Chromosorb G; stationäre Phase:

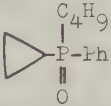
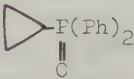
Silikongummi SE 30 (20 %ige Belegung); Säulen-

temperatur: 250 °C; Trägergas: Helium; Gasdruck:

5 at; Strömungsgeschwindigkeit 4 ml/sec.

Ein Gemisch von Cyclopropylbutylphenylphosphinoxid, Cyclopropyldiphenylphosphinoxid und Triphenylphosphinoxid läßt sich unter diesen Bedingungen ohne Schwierigkeit trennen. Tab. 16 gibt Auskunft über Gesamtretentionszeit und -strecke der genannten Verbindungen.

Tab. 16: GC-Analyse von Phosphinoxiden

| Phosphinoxid                                                                      | Gesamtretentions-<br>strecke | Gesamtretentions-<br>zeit |
|-----------------------------------------------------------------------------------|------------------------------|---------------------------|
|  | 27 mm                        | 1'48"                     |
|  | 48 mm                        | 3'12"                     |
| $(\text{Ph})_3\text{-P=O}$                                                        | 98 mm                        | 6'32"                     |

#### D.6.2 Experimentelle Befunde

##### Umsetzung von Cyclopropyltriphenylphosphonium- bromid mit Lithiumbutyl

38,3 g (100 mmol) Cyclopropyltriphenylphosphoniumbromid werden in einem Schlenkrohr mit Volumenskala in 300 ml absolutem und mit Stickstoff gesättigtem THF suspendiert. Unter Stickstoff tropft man zu dieser Suspension eine genau äquivalente Menge Lithiumbutyllösung, deren Gehalt vorher durch Titration bestimmt wurde. Man rührt bei Raumtemperatur so lange, bis sich eine tiefrote Ylidlösung gebildet hat, läßt von den ungelöst gebliebenen Teilchen absitzen und entnimmt vor jeder Umsetzung eine entsprechende Menge des Phosphorans.

##### Gilman-Test auf metallorganische Verbindungen<sup>113</sup>

1 ml der zu untersuchenden Lösung wird mit 1 ml einer 1 %igen Lösung von Michler's Keton in absolutem Benzol bei Raumtemperatur versetzt. Unter Schütteln hydroly-

siert man mit wenig Wasser und versetzt dann die Mischung mit einigen Tropfen einer 0,2 %igen Lösung von Jod in Eisessig. Bei Anwesenheit von metallorganischen Verbindungen tritt eine blaugrüne Farbe auf (Malachitgrün). Ein Test der dargestellten Ylidlösung zeigte kein überschüssiges Lithiumbutyl an.

#### Zersetzung mit Wasser

20 mmol Ylidlösung werden langsam unter Rühren mit Wasser versetzt. Der anfangs gebildete voluminöse Niederschlag geht dabei wieder in Lösung. Man rührt noch etwa 1 h, trennt die organische Phase ab und extrahiert die wäßrige noch zwei mal mit wenig Benzol. Die gesammelten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels wird eine etwa 50 %ige Lösung des Rückstandes in Benzol hergestellt und gaschromatographisch analysiert. Neben Cyclopropyldiphenylphosphinoxid erkennt man nur geringe Spuren von Butylcyclopropylphenylphosphinoxid und Triphenylphosphinoxid. Nach dem Abziehen des Benzols kristallisiert man aus Cyclohexan um und erhält das bereits mehrfach beschriebene Cyclopropyldiphenylphosphinoxid in Form farbloser Nadeln.

Schmp.: 132 °C

Ausbeute: 1,7 g ( $\approx$  72 % d. Th.)

#### Umsetzung mit Bromwasserstoff

In 10 mmol Ylidlösung leitet man trockenen Bromwasserstoff. Man muß die Einleitung sofort unterbrechen, wenn die Ylidfarbe verschwunden ist, da sonst das THF gespalten wird und das ausfallende Phosphoniumsalz wieder in Lösung geht.

Die farblosen Kristalle werden abfiltriert und über Phosphorpentoxid getrocknet. Mischschmelzpunkt mit authentischem Material beweist das Vorliegen von Cyclopropyltriphenylphosphoniumbromid. Schmp.: 182 °C; Ausbeute: 3,0 g ( $\hat{=}$  80 % d. Th.).

#### Umsetzung mit Methyljodid

10 mmol der Ylidlösung werden tropfenweise mit einer Lösung von 2,1 g (15 mmol) Methyljodid in abs. Äther versetzt. Das anfangs ölig ausfallende Phosphoniumsalz wird nach einiger Zeit kristallin und kann aus Chloroform/Essigester umkristallisiert werden. Es erweist sich als 1-Methylcyclopropyl-1-triphenylphosphoniumjodid<sup>1</sup>.

Schmp.: 172 °C;

Ausbeute: 3,8 g ( $\hat{=}$  87 % d. Th.);

|                                            |                     |
|--------------------------------------------|---------------------|
| C <sub>22</sub> H <sub>22</sub> PJ (444,3) | Ber. C 59,48 H 4,99 |
|                                            | Gef. C 60,00 H 4,92 |

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 2,00 - 2,38 ppm (m); 8,36 ppm (d, J = 27 Hz); 8,30 - 9,10 ppm (m).

#### Wittigreaktion mit Benzaldehyd

Zu 50 mmol Ylidlösung tropft man langsam eine Lösung von 5,3 g (50 mmol) frisch destilliertem Benzaldehyd in abs. Benzol. Nach der vollständigen Entfärbung der Ylidlösung zieht man das Lösungsmittel vorsichtig ab und nimmt den Rückstand in Äther auf, wobei bereits erhebliche Mengen der gebildeten Phosphinoxide ausfallen. Das Filtrat wird im Vakuum fraktioniert. Bei 78 - 88 °C geht eine farblose Flüssigkeit über, die sich spektroskopisch als Gemisch von Benzyliden-cyclopropan und 1-Phenyl-penten(1) erweist.

Den Destillationsrückstand nimmt man in wenig Äther auf, wobei weiteres Phosphinoxid ausfällt. Die gesammelten Phosphinoxide werden gaschromatographisch analysiert; man erhält ein Gemisch von Triphenylphosphinoxid und Cyclopropyldiphenylphosphinoxid im Verhältnis 2 : 1.

Dieses Verhältnis erhält man auch aus der Integration des NMR-Spektrums:

Phenylprotonen (2,08 - 2,71 ppm, m) : Cyclopropylprotonen (8,52 - 9,26 ppm, m) = 8 : 1.

#### D.7 Umsetzungen von Methyltriphenylphosphoniumbromid mit Lithiumbutyl

##### Methyldiphenylphosphin<sup>155,156</sup>

Eine Suspension von 17,8 g (50 mmol) Methyltriphenylphosphoniumbromid in 500 ml abs. THF versetzt man unter Stickstoffschutz mit 2,1 g (55 mmol) Lithiumalanat und erhitzt 48 h unter Rückfluß zum Sieden. Nach dieser Zeit zersetzt man vorsichtig mit Eis/Salzsäure und äthert die Reaktionsmischung mehrere Male aus. Die gesammelten Ätherextrakte werden über Natriumsulfat getrocknet und anschließend fraktioniert destilliert.

Sdp.: 165 °C/20 Torr;

Ausbeute: 7,3 g ( $\hat{=}$  73 % d. Th.)

##### Methylbutyldiphenylphosphoniumbromid

7,3 g (36,5 mmol) Methyldiphenylphosphin werden in Benzol gelöst und zusammen mit 13,7 g (100 mmol) Butylbromid 24 h unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Das in Form farbloser Kristalle ausgefallene Phosphoniumsalz wird abfiltriert und aus Methanol/Äther umkristallisiert.

Schmp.: 202 °C;

Ausbeute: 9,8 g ( $\hat{=}$  80 % d. Th.);

$C_{17}H_{22}PBr$  (337,3) Ber. C 60,55 H 6,58  
Gef. C 60,48 H 6,61

$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ): 1,71 - 2,48 ppm (m); 6,45 - 7,25  
ppm (m); 7,24 ppm (d,  $J = 13$  Hz);  
8,15 - 8,70 ppm (m); 8,90 - 9,30  
ppm (m).

#### Umsetzung von Methyltriphenylphosphoniumbromid mit Lithiumbutyl

Aus 35,7 g (100 mmol) Methyltriphenylphosphoniumbromid wird nach der metallorganischen Methode mit 100 mmol Lithiumbutyllösung das Ylid hergestellt und mit dem Gilman-Test (s.o.) auf die Abwesenheit von überschüssigem Lithiumbutyl geprüft. Für die Umsetzungen entnimmt man unter Stickstoff jeweils 50 mmol der Ylidlösung.

#### Umsetzung mit Bromwasserstoff

Zersetzt man 50 mmol der Ylidlösung mit trockenem Bromwasserstoff, so erhält man unter sofortiger Entfärbung einen feinkristallinen Niederschlag, der abfiltriert und im Vakuum über Phosphorpentoxid getrocknet wird.

Aus dem NMR-Spektrum erkennt man ein Gemisch von 80 % Methyltriphenylphosphoniumbromid (6,75 ppm, d,  $J = 25,5$  Hz) neben 20 % Methylbutyldiphenylphosphoniumbromid (7,18 ppm, d,  $J = 13,0$  Hz; 8,05 - 9,25 ppm, m).

#### Wittigreaktion mit Benzaldehyd

Bei der Wittigreaktion mit Benzaldehyd erhält man als Olefinprodukt ein Substanzgemisch von Styrol und 1-Phenyl-penten(1). Aus der Integration der NMR-

-Signale ergibt sich eine prozentuale Verteilung von 92 : 8 %.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 2,61 - 2,95 ppm (m); 3,18 - 5,06 ppm (m, Bandensystem der Vinylprotonen mit Signalen bei 3,16; 3,35; 3,44; 3,64; 4,29; 4,58; 4,85; und 5,00 ppm); 7,80 - 8,05 ppm (m); 8,5 - 9,2 ppm (m).

Nimmt man den Rückstand in wenig Äther auf, so erhält man nach kurzer Zeit schwach gelbe Kristalle, die abfiltriert und getrocknet werden. Aus dem IR-Spektrum ( $1195\text{ cm}^{-1}$ :  $\text{P=O}$ ) folgt die Anwesenheit von Phosphinoxiden. Nach dem NMR-Spektrum und durch Vergleich mit authentischen Proben erweist sich die Substanz als Gemisch von Triphenyl-, Methyldiphenyl- und Butyldiphenylphosphinoxid.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 2,11 - 2,90 ppm (m); 8,08 ppm (d,  $J = 24,0\text{ Hz}$ ); 7,50 - 8,05 ppm (m); 8,30 - 8,85 ppm (m); 9,00 - 9,35 ppm (m).

#### D.8 Umsetzungen höherer Alkyl- und Cycloalkyl- -triphenylphosphoniumbromide mit Lithiumbutyl

Nach den gleichen Arbeitsvorschriften wurden i-Propyl-, n-Propyl- und c-Butyltriphenylphosphoniumbromid mit Lithiumbutyl in die Phosphorane übergeführt und mit Wasser, Bromwasserstoff, Methyljodid und Benzaldehyd umgesetzt.

Die Reaktionen verliefen einheitlich und lieferten folgende Produkte:

Tab. 17: Umsetzungsprodukte mit Wasser

| Ylid                                                                                                                              | Phosphinioxid                                                                                                                                                   | Schmp. | Ausb. |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------|-------|
| $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{P}(\text{Ph})_3$                                                                  | $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{P}(\text{Ph})_2$<br>$\parallel$<br>$\text{O}$                                                                 | 92 °C  | 72 %  |
| $\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{P}(\text{Ph})_3 \\ \diagup \\ \text{H}_3\text{C} \end{array}$ | $\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \diagdown \\ \text{CH}-\text{P}(\text{Ph})_2 \\ \diagup \\ \text{H}_3\text{C} \end{array}$<br>$\parallel$<br>$\text{O}$ | 132 °C | 78 %  |
|  -P(Ph) <sub>3</sub>                             |  -P(Ph) <sub>2</sub><br>$\parallel$<br>$\text{O}$                              | 156 °C | 77 %  |

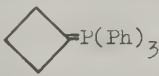
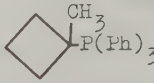
Die Schmelzpunkte, Mischschmelzpunkte und spektralen Daten stimmen mit den in D.3 beschriebenen Vergleichssubstanzen überein.

Tab. 18: Umsetzungsprodukte mit Bromwasserstoff

| Ylid                                                                                                                              | Phosphoniumsalz                                                                                                                                  | Schmp. | Ausb. |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------|-------|
| $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{P}(\text{Ph})_3$                                                                  | $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{P}(\text{Ph})_3^+ \text{Br}^-$                                                                 | 225 °C | 90 %  |
| $\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{P}(\text{Ph})_3 \\ \diagup \\ \text{H}_3\text{C} \end{array}$ | $\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \diagdown \\ \text{CH}-\text{P}(\text{Ph})_3^+ \text{Br}^- \\ \diagup \\ \text{H}_3\text{C} \end{array}$ | 238 °C | 92 %  |
|  -P(Ph) <sub>3</sub>                           |  -P(Ph) <sub>3</sub> <sup>+</sup> Br <sup>-</sup>             | 275 °C | 89 %  |

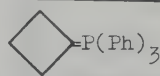
Die erhaltenen Phosphoniumsalze stimmten in allen Eigenschaften (Schmelzpunkt, Mischschmelzpunkt, spektrale Daten) mit den Ausgangsverbindungen (vgl. D.1) überein.

Tab. 19: Umsetzungsprodukte mit Methyljodid

| Ylid                                                                                                                              | Phosphoniumsalz                                                                                       | Schmp. | Lit.           |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------|----------------|
| $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{P}(\text{Ph})_3$                                                                  | $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{P}(\text{Ph})_3^+ \text{J}^-$ | 172 °C | 157<br>(176°C) |
| $\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{P}(\text{Ph})_3 \\ \diagup \\ \text{H}_3\text{C} \end{array}$ | $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{P}(\text{Ph})_3^+ \text{J}^-$                                          | 196 °C | 158<br>(201°C) |
|                                                  |                      | 256 °C | 10             |

Die Mischschmelzpunkte der erhaltenen Phosphoniumsalze mit den über die salzfreien Ylide dargestellten Vergleichssubstanzen zeigten keine Depression.

Tab. 20 Umsetzungsprodukte mit Benzaldehyd

| Ylid                                                                                                                              | Olefin                                                                                                   | Sdp.          | Ausb. |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------|-------|
| $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{P}(\text{Ph})_3$                                                                  | $\text{Ph}-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_2\text{H}_5$                                                     | 90°C/20 Torr  | 79 %  |
| $\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{P}(\text{Ph})_3 \\ \diagup \\ \text{H}_3\text{C} \end{array}$ | $\text{Ph}-\text{CH}=\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{CH}_3 \end{array}$ | 92°C/20 Torr  | 76 %  |
|                                                 | $\text{Ph}-\text{CH}-\text{Cyclobutyl}$                                                                  | 114°C/20 Torr | 72 %  |

C,H-Analysen und spektrale Daten der erhaltenen Olefine:

1-Phenyl-buten(1)

$\text{C}_{10}\text{H}_{12}$  (132,2) Ber. C 90,85 H 9,15  
Gef. C 90,82 H 9,16

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 2,60- 2,90 ppm (s); 3,50 - 4,50 ppm (m); 7,40 - 8,00 ppm (m); 8,80 - 9,10 ppm (aufgespaltenes Triplet).

1-Phenyl-isobuten(1)

$\text{C}_{10}\text{H}_{12}$  (132,2) Ber. C 90,85 H 9,15  
Gef. C 90,81 H 9,14

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 2,84 ppm (s); 3,80 ppm (s mit Aufspaltung); 8,22 ppm (s mit Aufspaltung).

Benzylidencyclobutan

$\text{C}_{11}\text{H}_{12}$  (144,2) Ber. C 91,61 H 8,39  
Gef. C 91,49 H 8,40

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 2,88 ppm (s mit Aufspaltung); 3,86 - 4,15 ppm (m); 6,90 - 7,40 ppm (m); 7,70 - 8,20 ppm (m).

D.9 Umsetzung von Cyclopropyltriphenylphosphoniumbromid mit überschüssigem Lithiumbutyl

Zu einer Suspension von 3,8 g (10,0 mmol) Cyclopropyltriphenylphosphoniumbromid in 200 ml abs. THF gibt man 20 mmol einer Lithiumbutyllösung und rührt unter Stickstoff bei Raumtemperatur 15 h. Nach dieser Zeit hat sich eine dunkelrote Ylidlösung gebildet. In diese Lösung leitet man trockenen Bromwasserstoff ein und filtriert das unter sofortiger Entfärbung ausfallende Phosphoniumsalz ab. Umkristallisation aus Methanol/Äther gibt reines Cyclopropylbutyldiphenylphosphoniumbromid, das anhand von Vergleichsspektren und Mischschmelzpunkt mit der bereits beschriebenen Vergleichssubstanz identifiziert werden kann.

Schmp.: 198 °C;

Ausbeute: 2,5 g ( $\hat{=}$  72 % d. Th.)

D.10 Umsetzungen  $\alpha$ -substituierter Cycloalkyltri-  
phenylphosphoniumbromide

1-Methylcyclopropyl-1-butyldiphenylphosphoniumbromid

Eine Suspension von 3,97 g (10,0 mmol) 1-Methylcyclopropyl-1-triphenylphosphoniumbromid in 200 ml abs. THF rührt man bei Raumtemperatur unter Stickstoff mit 10 mmol Lithiumbutyllösung so lange, bis ein Gilman-Test negativ verläuft und sich eine homogene, tiefrote Phosphoranlösung gebildet hat. In diese Lösung leitet man trockenen Bromwasserstoff, filtriert das unter Entfärbung ausfallende Phosphoniumsalz ab und kristallisiert es aus Methanol/Ather um.

NMR-Spektrum und C,H-Analyse beweisen das Vorliegen von 1-Methylcyclopropyl-1-butyldiphenylphosphoniumbromid.

Schmp.: 168 °C;

Ausbeute: 2,4 g ( $\approx$  64 % d. Th.)

$C_{20}H_{26}PBr$  (377,3) Ber. C 63,67 H 6,95  
Gef. C 63,14 H 7,04

$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ): 2,10 ppm (mc); 6,43 - 6,98 ppm (m);  
8,05 - 8,85 ppm (m); 8,90 - 9,32 ppm  
(m); 8,55 ppm (d,  $J = 13,5$  Hz).

Umsetzung von 1-Phenylcycloalkyl-1-triphenylphos-  
phoniumbromiden mit Lithiumbutyl

Allgemeine Arbeitsvorschrift:

Aus 25 mmol 1-Phenylcycloalkyl-1-triphenylphosphoniumbromid und 25 mmol Lithiumbutyl stellt man unter Stickstoff die entsprechende Phosphoranlösung her und zersetzt diese mit trockenem Bromwasserstoff.

Das ausfallende Phosphoniumsalz erweist sich in allen Fällen anhand von Vergleichsspektren, C,H-analyse und Mischschmelzpunkt mit authentischem Material als

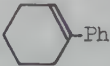
Butyltriphenylphosphoniumbromid (vgl. D.1).

Das klare Filtrat der Fällung wird mit Methyljodid unter Rückfluß so lange zum Sieden erhitzt, bis ein Farbttest auf Triphenylphosphin (s.u.) negativ verläuft und filtriert dann vom ausgefallenen Methyltriphenylphosphoniumjodid ab. Dieses dient zur Berechnung der Ausbeute des Nebenproduktes. Das Filtrat der Methyljodidfällung wird vom Lösungsmittel befreit und fraktioniert destilliert. Als erste Fraktion gehen die entsprechenden Phenylcycloalkane über, die anhand von NMR-Spektren, C,H-Analyse, Massenspektren und Vergleich mit den in der Literatur angegebenen Daten identifiziert werden können.

Als zweite Fraktion erhält man die entsprechenden 1-Phenylcycloalkene, die jedoch bereits nach kurzer Zeit zu braungelben Ölen polymerisieren. Die Identifizierung gelingt durch Vergleich mit den in der Literatur angegebenen NMR-Spektren.

Tab. 21: Reaktionsprodukte der Umsetzung von 1-Phenylcycloalkyl-1-triphenylphosphoniumbromiden mit Lithiumbutyl und Bromwasserstoff

n = Ringgröße

| n | Cycloalkan                                                                              | Ausb. | Cycloalken                                                                              | Ausb. (Ph) <sub>3</sub> P |
|---|-----------------------------------------------------------------------------------------|-------|-----------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------|
| 3 |  -Ph  | 65 %  |  -Ph  | 2 %                       |
| 4 |  -Ph | 62 %  |  -Ph | 2 %                       |
| 5 |  -Ph | 66 %  |  -Ph | 5 %                       |
| 6 |  -Ph | 67 %  |  -Ph | 4 %                       |

Analytische und spektrale Daten der gewonnenen Verbindungen:

Phenylcyclopropan<sup>117,118</sup>

Sdp.: 74 °C/22 Torr (Lit.: 60-61 °C/13 Torr);

C<sub>9</sub>H<sub>10</sub> (118,2) Ber. C 91,47 H 8,53

Gef. C 91,51 H 8,49

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 2,60 - 3,15 ppm (m); 7,86 - 8,32 ppm (m); 8,82 - 9,43 ppm (m).

Phenylcyclobutan<sup>117,119</sup>

Sdp.: 89 °C/22 Torr (Lit.: 101-102 °C/41 Torr);

C<sub>10</sub>H<sub>12</sub> (132,9) Ber. C 90,90 H 9,10

Gef. C 91,20 H 8,80

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 2,96 ppm (mc); 6,41 - 6,92 ppm (m); 7,58 - 8,32 ppm (m).

Phenylcyclopentan<sup>117,119</sup>

Sdp.: 108 °C/22 Torr (Lit.: 102 °C/18 Torr);

C<sub>11</sub>H<sub>14</sub> (146,2) Ber. C 90,65 H 9,35

Gef. C 90,42 H 9,58

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 2,98 ppm (mc); 6,98 - 7,40 ppm (m); 8,12 - 8,48 ppm (m).

Phenylcyclohexan<sup>117,120</sup>

Sdp.: 118 °C/22 Torr (Lit.: 107 °C/13 Torr);

C<sub>12</sub>H<sub>16</sub> (160,3) Ber. C 89,97 H 10,03

Gef. C 90,10 H 9,90

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 3,00 ppm (mc); 7,40 - 7,70 ppm (m); 8,20 - 8,66 ppm (m).

Phenylcyclobuten(1)<sup>117,121</sup>

Sdp.: 112 °C/22 Torr (Lit.: 100 °C/14 Torr);

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 2,80 ppm (mc); 3,85 ppm (t mit Aufspaltung); 7,30, 7,55 ppm (m).

1-Phenylcyclopenten<sup>117,122</sup>

Sdp.: 116 °C/22 Torr (Lit.: 123 °C/30 Torr);

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 2,78 ppm (mc); 3,84 - 4,02 ppm (m);  
7,20 - 7,54 ppm (m); 7,96 - 8,24 ppm  
(m).

1-Phenylcyclohexen<sup>117,123</sup>

Sdp.: 138 °C/22 Torr (Lit.: 130 °C/18 Torr);

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 2,74 - 2,79 ppm (m); 3,82 - 4,18  
ppm (m); 7,56 - 8,04 ppm (m);  
8,18 - 8,52 ppm (m).

Tüpfelreaktion zum Nachweis von Triphenylphosphin

Auf ein Filtrierpapier gibt man einige Tropfen der zu untersuchenden Lösung, versetzt sie mit wenigen Tropfen einer 2 %igen benzolischen Lösung von p-Nitrobenzylbromid und erwärmt die Probe kurze Zeit im Trockenschrank. Bei Anwesenheit von Triphenylphosphin bildet sich hierbei p-Nitrobenzyltriphenylphosphoniumbromid, aus dem beim Versetzen mit verd. Natronlauge das leuchtend rote p-Nitrobenzylidentriphenylphosphoran entsteht.

D.11 Umsetzungen von Phosphoryliden mit lithiumorganischen Verbindungen

Allgemeine Arbeitsvorschrift:

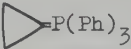
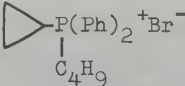
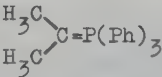
Die Phosphorylide werden salzfrei dargestellt und in benzolischer Lösung mit einer äquivalenten Menge Lithiumbutyl bzw. -phenyl unter Stickstoff bei Raumtemperatur 15 h gerührt.

Umsetzung mit Triphenylphosphinhydrobromid:  
Nach dieser Zeit wird mit einer äquivalenten Menge Triphenylphosphinhydrobromid bei Raumtemperatur so lange gerührt, bis sich die Lösung vollkommen entfärbt hat. Das farblos ausgefallene Phosphoniumsalz wird abfiltriert, phosphinfrei gewaschen und aus Methanol/Äther umkristallisiert. Die Identifizierung gelingt mit Vergleichsspektren und Mischschmelzpunkt mit authentischen Verbindungen.

Umsetzung mit Methyljodid:

In einer weiteren Versuchsreihe werden die Phosphoran/Lithiumorganylansätze tropfenweise mit Methyljodid versetzt und die nach vollständiger Entfärbung ausgefallenen farblosen Phosphoniumsalze abfiltriert und aus Methanol/Äther umkristallisiert. Die Identifizierung gelingt mit spektralen und analytischen Daten und durch Vergleich mit authentischen Verbindungen.

Tab. 22: Reaktionsprodukte der Umsetzungen von Phosphoryliden mit lithiumorganischen Verbindungen Li-R und nachfolgender Zersetzung mit Bromwasserstoff.

| Ylid                                                                                | R  | Reaktionsprodukt                                                                   | Schmp. | Ausb. |
|-------------------------------------------------------------------------------------|----|------------------------------------------------------------------------------------|--------|-------|
|    | Bu |  | 198 °C | 45 %  |
|  | Bu | $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{P}(\text{Ph})_3^+ \text{Br}^-$                     | 238 °C | 64 %  |
| $\text{Ph}-\text{CH}=\text{P}(\text{Ph})_3$                                         | Bu | $\text{Ph}-\text{CH}_2-\text{P}(\text{Ph})_3^+ \text{Br}^-$                        | 288 °C | 76 %  |
| $(\text{Ph})_3\text{P}=\text{CH}-\text{COOEt}$                                      | Ph | $(\text{Ph})_3\text{P}^+-\text{CH}_2-\text{COOEt} \text{Br}^-$                     | 158 °C | 81 %  |

Verwendete spektrale Daten zur Identifizierung der erhaltenen Phosphoniumsalze:

Cyclopropylbutyldiphenylphosphoniumbromid

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 1,96 - 2,46 ppm (m); 6,62 - 7,20 ppm (m); 8,16 - 8,85 ppm (m); 8,96 - 9,58 ppm (m).

Isopropyltriphenylphosphoniumbromid

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 1,84 - 2,52 ppm (m); 4,48 - 4,98 ppm (m); 6,68 ppm (d;  $J=7,5$  Hz,  $J''=18$  Hz).

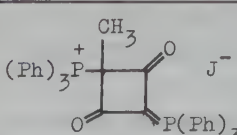
Benzyltriphenylphosphoniumbromid

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 2,00 - 2,40 ppm (m); 2,84 ppm (s); 4,66 ppm (d;  $J=15$  Hz).

Carboäthoxymethyltriphenylphosphoniumbromid

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 1,90 - 2,40 ppm (m); 4,50 ppm (d;  $J = 15$  Hz); 5,98 ppm (q;  $J = 7,5$  Hz); 8,96 ppm (t;  $J = 7,5$  Hz).

Tab. 23: Reaktionsprodukte der Umsetzungen von Phosphoryliden mit Lithiumorganischen Verbindungen Li-R und nachfolgender Zersetzung mit Methyljodid

| Ylid                                                                                          | R  | Reaktionsprodukt                                                                                 | Schmp. | Ausb. |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------|----|--------------------------------------------------------------------------------------------------|--------|-------|
| $\text{H}_3\text{C} \diagup \text{C}=\text{P}(\text{Ph})_3$<br>$\text{H}_3\text{C} \diagdown$ | Bu | $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{P}(\text{Ph})_3^+ \text{J}^-$                                     | 246 °C | 74 %  |
| $\text{Ph}-\text{CH}=\text{P}(\text{Ph})_3$                                                   | Bu | $\text{Ph}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{P}(\text{Ph})_3^+ \text{J}^-$                           | 176 °C | 78 %  |
| $(\text{Ph})_3\text{P}=\text{CH}-\text{COOEt}$                                                | Ph |  $\text{J}^-$ | 171 °C | 81 %  |

Analytische und spektrale Daten zur Identifizierung der erhaltenen Phosphoniumsalze:

Tert.butyltriphenylphosphoniumjodid<sup>158</sup>

$C_{22}H_{24}PJ$  (446,3) Ber. C 59,21 H 5,42  
Gef. C 59,93 H 5,48

$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ): 2,16 - 2,45 ppm (m); 8,40 ppm (d;  
 $J = 16,5$  Hz).

1-Phenylisopropyl-1-triphenylphosphoniumjodid

$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ): 2,12 - 2,52 ppm (m); 2,76 ppm (mc);  
7,85 ppm (d;  $J = 18,0$  Hz).

Im NMR-Spektrum der erhaltenen Substanz erkennt man geringe Mengen 1-Phenyläthyltriphenylphosphoniumjodid, das aus nicht umgesetztem Benzylidentriphenylphosphoran mit Methyljodid entstanden ist (3,75 - 4,16 ppm, m; 8,00 - 8,50 ppm, m). Aus der Integration des  $\alpha$ -Protons des 1-Phenyläthyl-1-triphenylphosphoniumjodids errechnet sich für diese Substanz ein Anteil von ca. 8 %.

2,4-Dioxo-1-methyl-3-triphenylphosphoranylidene-1-cyclobutyltriphenylphosphoniumjodid<sup>127,128</sup>

$C_{41}H_{33}P_2O_2J$  (746,6) Ber. C 65,96 H 4,45  
Gef. C 65,01 H 4,80

$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ): 2,10 - 2,70 ppm (m); 8,04 ppm (d;  
 $J = 17,5$  Hz).

IR (KBr): 1715, 1640, 1580, 1485, 1430, 1300, 1110,  
1000, 752, 724, 712, 688, 652  $cm^{-1}$ .

Umsetzung von Carboäthoxymethylentriphenylphosphoran mit Lithiumphenyl und Methanol

Eine Reaktionsmischung aus äquivalenten Teilen Carboäthoxymethylentriphenylphosphoran und Lithiumphenyl in absolutem Benzol wird mit einer äquivalenten Menge

Methanol 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels hinterbleibt eine halbkristalline Masse, die aus Chloroform/Essigester umkristallisiert werden kann. Ein reineres Produkt erhält man durch Lösen in verd. Bromwasserstoffsäure und Ausfällen mit Natronlauge. Das Produkt erweist sich als Carbomethoxymethylentriphenylphosphoran.

Schmp.: 161 °C;

Ausbeute: 72 % d. Th.;

$C_{21}H_{19}O_2P$  (334,4) Ber. C 75,44 H 5,73

Gef. C 75,61 H 5,79

$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ): 2,10 - 2,65 ppm (m); 6,50 ppm (s).

#### D.12 Umsetzungen von Cyclopropylidentriphenylphosphoran mit C,H-aciden Verbindungen

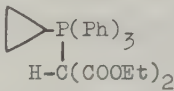
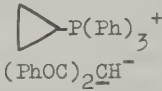
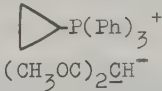
##### Allgemeine Arbeitsvorschrift:

Eine salzfrei dargestellte Lösung von 25 mmol Cyclopropylidentriphenylphosphoran in 250 ml abs. Benzol wird mit einer benzolischen Lösung von 25 mmol der C,H-aciden Verbindung versetzt. Nach kurzer Zeit hat sich die Lösung nahezu vollständig entfärbt.

Den ausgefallenen Niederschlag filtriert man ab, wäscht mit Benzol aus und kristallisiert aus Methanol/Essigester/Äther um.

Der bei der Umsetzung mit Nitromethan entstandene Niederschlag zersetzt sich dabei zu Cyclopropyldiphenylphosphinoxid, das sich anhand von Vergleichsspektren und Mischschmelzpunkt mit authentischem Material identifizieren läßt.

Tab. 24: Reaktionsprodukte der Umsetzungen von  
Cyclopropylidentriphenylphosphoran mit  
C,H-aciden Verbindungen

| Reaktions-<br>partner            | Reaktions-<br>produkt                                                             | Schmp.                        | Ausb. |
|----------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------|-------|
| $\text{CH}_2(\text{COOEt})_2$    |  | ab $170^\circ\text{C}$<br>(Z) | 62 %  |
| $\text{CH}_2(\text{COPh})_2$     |  | ab $130^\circ\text{C}$<br>(Z) | 67 %  |
| $\text{CH}_2(\text{COCH}_3)_2$   |  | ab $90^\circ\text{C}$<br>(Z)  | 65 %  |
| $\text{H}_3\text{C}-\text{NO}_2$ |  | $132^\circ\text{C}$           | 60 %  |

Analytische und spektrale Daten

Cyclopropyl-dicarboäthoxymethyl-triphenylphosphoran

$\text{C}_{28}\text{H}_{31}\text{O}_4\text{P}$  (462,6) Ber. C 72,75 H 6,71

Gef. C 71,58 H 6,21

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 2,00 - 2,70 ppm (m); 5,83 ppm (q;  
J=7 Hz); 8,76 ppm (t; J=7 Hz);  
8,30 - 9,30 ppm (m).

IR (KBr): 2950 (C-H); 1720; 1660 (C=O); 1580; 1550;  
1438 (P-C)  $\text{cm}^{-1}$ .

Cyclopropyltriphenylphosphoniumdibenzoylmethylid

$\text{C}_{36}\text{H}_{31}\text{O}_2\text{P}$  (526,7) Ber. C 82,36 H 5,92

Gef. C 81,14 H 6,45

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 2,00 - 2,80 ppm (m); 8,60 - 9,30 ppm (m).

IR (KBr): 3025 (C-H), 1600 (C=O), 1560, 1460, 1420  
(P-C)  $\text{cm}^{-1}$ .

Cyclopropyltriphenylphosphoniumdiacetylmethylid

$\text{C}_{26}\text{H}_{27}\text{O}_2\text{P}$  (402,4) Ber. C 77,84 H 6,72  
Gef. C 77,12 H 6,18

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 2,00 - 2,30 ppm (m); 7,90 ppm (s);  
8,60 - 9,30 ppm (m).

IR (KBr): 3020, 2960 (C-H), 1600 (C=O), 1470, 1432  
(P-C)  $\text{cm}^{-1}$ .

D.13 Umsetzungen von Cycloalkylidentriphenyl-  
phosphoranen mit E-Crotonsäuremethylester

Allgemeine Arbeitsvorschrift:

50 mmol einer benzolischen Lösung des Cycloalkyliden-triphenylphosphorans werden mit 50 mmol E-Crotonsäuremethylester versetzt und 12 h unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach dieser Zeit wird mit verd. Schwefelsäure geschüttelt, um die basischen Bestandteile zu entfernen und die organische Phase über Natriumsulfat getrocknet. Bis zum negativen Ausfallen eines Triphenylphosphintests wird dann mit Methyljodid erhitzt und nach dem Abfiltrieren des Methyltriphenylphosphoniumjodids fraktioniert destilliert.

Die beim Cyclobutyliden- und Cyclopentylidentriphenylphosphoran entstehenden Spiroverbindungen reinigt man gaschromatographisch unter folgenden Bedingungen:

Säulenlänge: 3m; Säulendurchmesser: 3/8 Zoll;  
Säulenfüllung: Chromosorb W / 25 % SE 30; Trägergas: Helium; Strömungsgeschwindigkeit: 200 ml/min.

1-Methyl-spiro(2,3)hexan-2-carbonsäuremethylester

Sdp.: 75 °C/18 Torr;

Ausbeute: 55 % d. Th.;

C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub> (154,2) Ber. C 70,10 H 9,15

Gef. C 69,70 H 9,20

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 6,32 ppm (s); 7,84 ppm (s); 8,50 - 9,05 ppm (m).

IR (Film): 2910 (C-H), 1725 (C=O) cm<sup>-1</sup>.

1-Methyl-spiro(2,4)heptan-2-carbonsäuremethylester

Sdp.: 80 °C/18 Torr;

Ausbeute: 62 % d. Th.;

C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub> (168,2) Ber. C 71,39 H 9,59

Gef. C 71,08 H 9,30

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 6,34 ppm (s); 8,37 ppm (s); 8,50 - 9,00 ppm (m).

IR (Film): 2900 (C-H), 1722 (C=O) cm<sup>-1</sup>.

D.14 Umsetzungen von Cycloalkylidentriphenylphosphoranen mit Fumarsäuredimethylester

Allgemeine Arbeitsvorschrift:

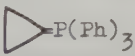
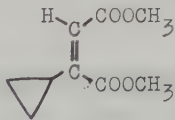
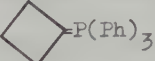
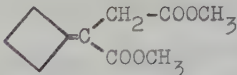
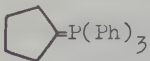
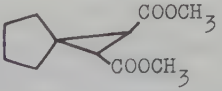
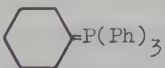
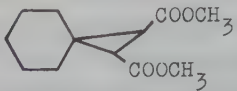
Zu 50 mmol Cycloalkylidentriphenylphosphoran in 300 ml abs. Benzol gibt man tropfenweise eine Lösung von 50 mmol frisch sublimierten Fumarsäuredimethylester in wenig abs. Benzol, danach erhitzt man 15 h unter Rückfluß zum Sieden. Nach dem Erkalten wird mit verd. Schwefelsäure geschüttelt und die organische Phase über Natriumsulfat getrocknet. Zur Entfernung des gebildeten Triphenylphosphins erhitzt man mit Methyljodid und filtriert nach vollständiger Fällung vom Methyltriphenylphosphoniumjodid ab.

Nach dem Abziehen des Lösungsmittels nimmt man in eiskaltem Ather auf, wobei nicht umgesetzter Fumarester und eventuell gebildetes Phosphinoxid zum größten Teil ausfallen. Nach dem Abfiltrieren wird fraktioniert destilliert, wobei man nahezu reine Produkte erhält.

Analysenreine Substanzen erhält man durch präparative Gaschromatographie unter folgenden Bedingungen:

Säulenlänge: 3 m; Säulendurchmesser: 3/8 Zoll;  
Säulenfüllung: Chromosorb W / 25 % SE 30; Temperatur: 150 °C; Trägergas: Helium; Strömungsgeschwindigkeit: 200 ml/min.

Tab. 25: Reaktionsprodukte der Umsetzungen von Cycloalkylidentriphenylphosphoranen mit Fumarsäuredimethylester

| Ylid                                                                                | Reaktionsprodukte                                                                   | Sdp./Schmp.              | Ausb. |
|-------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------|-------|
|    |    | Sdp.: 76°C<br>(0,1 Torr) | 65 %  |
|    |    | Sdp.: 80°C<br>(0,1 Torr) | 63 %  |
|  |  | Sdp.: 88°C<br>(0,1 Torr) | 65 %  |
|  |  | Schmp.: 65°C             | 72 %  |

Analytische und spektrale Daten der erhaltenen Verbindungen:

Cyclopropylmaleinsäuredimethylester

$C_9H_{12}O_4$  (184,2) Ber. C 58,68 H 6,57  
Gef. C 58,12 H 6,47

$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ): 4,26 ppm (s); 6,25 ppm (s); 6,38 ppm (s); 8,15 - 8,62 ppm (m);  
8,95 - 9,40 ppm (m).

IR (Film): 2980 (C-H); 1730 (C=O), 1635 (C=C)  $cm^{-1}$ .

UV (Methanol):  $\lambda_{max}$  ( $\epsilon$ ) = 220 nm (1,30).

Cyclobutylidenbernsteinsäuredimethylester

$C_{10}H_{14}O_4$  (198,2) Ber. C 60,59 H 7,12  
Gef. C 60,02 H 6,98

$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ): 6,38 ppm (s); 6,40 ppm (s); 6,93 ppm (s); 6,70 - 7,40 ppm (m).

IR (Film): 2950 (C-H); 1720 (C=O); Schulter bei 1660 (C=C)  $cm^{-1}$ .

Spiro(2,4)heptan-1,2-dicarbonsäuredimethylester

$C_{11}H_{16}O_4$  (212,2) Ber. C 62,25 H 7,59  
Gef. C 61,87 H 7,63

$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ): 6,36 ppm (s); 6,37 ppm (s); 7,70 ppm (s); 8,33 ppm (mc).

IR (Film): 2950 (C-H); 1720 (C=O)  $cm^{-1}$ .

Spiro(2,5)octan-1,2-dicarbonsäuredimethylester

$C_{12}H_{18}O_4$  (226,3) Ber. C 63,69 H 8,02  
Gef. C 63,27 H 7,97

$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ): 6,32 ppm (s); 7,73 ppm (s); 8,47 ppm (s).

IR (Film): 2920 (C-H); 1720 (C=O)  $cm^{-1}$ .

D.15 Umsetzung von Cyclopropylidentriphenylphos-  
phoran mit Cyclohexenoxid<sup>1</sup>

Aus 19,2 g (50,0 mmol) Cyclopropyltriphenylphosphoniumbromid stellt man in 200 ml abs. Benzol nach der Lithiumphenylmethode das Ylid her und filtriert von den ungelösten Bestandteilen ab. Zu der klaren, tiefroten Lösung tropft man 4,9 g (50,0 mmol) Cyclohexenoxid unter Rühren langsam zu und erhitzt 15 h unter Rückfluß zum Sieden. Nach dem Erkalten wird mit Wasser ausgeschüttelt und die organische Phase über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels bleibt ein halbkristalliner Rückstand zurück, der aus Aceton/Wasser umkristallisiert werden kann und sich als 3,4-Tetramethylen-5,5-dimethylen-2-oxa-triphenylphospholan-1 erweist.

Schmp.: 165 °C; Sdp.: 160 °C/0,05 Torr;

Ausbeute: 16,4 g ( $\hat{=}$  82 % d. Th.);

C<sub>27</sub>H<sub>29</sub>OP (400,5) Ber. C 80,97 H 7,29

Gef. C 81,01 H 7,63

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 2,51 - 3,06 ppm (m); 6,82 - 7,24 ppm (m); 7,95 - 9,80 ppm (m).

<sup>31</sup>P-NMR (CHCl<sub>3</sub>; H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>): + 48,8 ppm.

IR (KBr): 3040 (C-H<sub>cyclopropyl</sub>); 2900 (C-H<sub>cyclohexyl</sub>); 1428 (P-C); 1105 (C-O); 1018 (P-O) cm<sup>-1</sup>.

D.16 Umsetzungen des Phospholans

Umsetzung mit Bromwasserstoff

5 g (12,5 mmol) des Phospholans werden in Benzol gelöst und mit verd. Bromwasserstoffsäure geschüttelt. Das ölig ausfallende Phosphoniumsalz wird mit viel Wasser in Lösung gebracht, und die wäßrige Phase noch

zwei mal mit Äther extrahiert. Aus der wäßrigen Phase extrahiert man das Phosphoniumsalz mit Chloroform und kristallisiert es nach dem Trocknen über Natriumsulfat und Abziehen des Lösungsmittels aus Dioxan/Aceton um.

Analyse und Spektren beweisen das Vorliegen von Cyclopropyl-1-( $\beta$ -hydroxycyclohexyl)-1-triphenylphosphoniumbromid.

Schmp.: 225 °C;

Ausbeute: 5,6 g ( $\hat{=}$  89 % d. Th.);

$C_{29}H_{28}OPBr$  (503,4) Ber. C 69,19 H 5,61  
Gef. C 69,52 H 5,58

$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ): 2,00 - 2,70 ppm (m); 6,50 - 7,10 ppm (m); 7,50 - 8,25 ppm (m); 8,40 - 9,40 ppm (m).

IR (KBr): 3050, 2920 (C-H); 3250 (O-H); 1438 (P-C)  $cm^{-1}$ .

#### Umsetzung mit Kalilauge

1,0 g (2,5 mmol) des Phospholans wird in 100 ml einer 20 %igen methanolischen Kalilauge 12 h unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach dieser Zeit zieht man das Lösungsmittel weitgehend ab und nimmt den Rückstand in Benzol/Wasser auf. Die benzolische Phase trocknet man über Natriumsulfat und zieht dann das Lösungsmittel ab. Den Rückstand kristallisiert man aus Benzol/Petroläther um. Er erweist sich als Cyclopropyl-1-( $\beta$ -hydroxycyclohexyl)-1-diphenylphosphinoxid.

Schmp.: 196 °C;

Ausbeute: 785 mg ( $\hat{=}$  92 % d. Th.);

$C_{21}H_{25}O_2P$  (340,4) Ber. C 74,10 H 7,40  
Gef. C 73,95 H 7,34

$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ): 2,00 - 2,65 ppm (m); 6,45 - 6,90 ppm (m); 7,80 - 9,50 ppm (m).

IR (KBr): 3280 (O-H); 3050, 2900 (C-H); 1434 (P-C);  
1150 (P=O)  $\text{cm}^{-1}$ .

#### Umsetzung mit Lithiumaluminiumhydrid/Methyljodid

5,0 g (12,5 mmol) des Phospholans werden in abs. THF gelöst und unter Stickstoff mit 570 mg (15 mmol) Lithiumaluminiumhydrid 48 h unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach dieser Zeit wird vorsichtig mit Eis/Salzsäure zersetzt und die wäßrige Phase noch zweimal mit Äther extrahiert. Die gesammelten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels erhält man das rohe, übelriechende Cyclopropyl-1-( $\beta$ -hydroxycyclohexyl)-1-diphenylphosphin, das man sofort in ätherischer Lösung mit Methyljodid unter Erhitzen umsetzt und als Cyclopropyl-1-( $\beta$ -hydroxycyclohexyl)-1-diphenylmethylphosphoniumjodid identifiziert.

Schmp.: 184 °C;

Ausbeute: 3,2 g ( $\hat{=}$  62 % d. Th.);

$\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{OPJ}$  (466,3) Ber. C 56,66 H 6,05  
Gef. C 56,11 H 6,11

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 2,08 - 2,25 ppm (m); 7,18 ppm (d,  $J$  =  
13,6 Hz); 6,60 - 7,00 ppm (m);  
7,70 - 9,40 ppm (m).

IR (KBr): 3320 (O-H); 3030, 2910 (C-H); 1440 (P-C)  $\text{cm}^{-1}$ .

#### Umsetzung mit Methyljodid

1,0 g (2,5 mmol) des Phospholans wird in Benzol gelöst und mit einer Lösung von 1,4 g (10 mmol) Methyljodid in 20 ml Benzol versetzt. Man erhitzt 3 h zum Sieden, wobei das Cyclopropyl-1-( $\beta$ -methoxycyclohexyl)-1-triphenylphosphoniumjodid in Form farbloser Kristalle ausfällt, die aus Methanol/Äther umkristallisiert werden.

Schmp.: 252 °C;

Ausbeute: 1,2 g ( $\hat{=}$  90 % d. Th.);

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 2,00 - 2,40 ppm (m); 6,85 ppm (s);  
 7,10 - 7,85 ppm (m); 8,25 - 9,35 ppm (m).  
 $\text{IR}$  (KBr): 3020 (C-H), 2900 (C,H); 1432 (P-C); 1090  
 (C-O- $\text{CH}_2$ )  $\text{cm}^{-1}$ .

#### Umsetzung mit Thionylchlorid

1,0 g (2,5 mmol) des Phospholans wird in Benzol gelöst und tropfenweise mit Thionylchlorid versetzt. Man erhält einen öligen Niederschlag, der in überschüssigem Thionylchlorid wieder in Lösung geht. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels und des überschüssigen Thionylchlorids erhält man ein öliges Produkt, das mit Kaliumjodid in ein gut kristallisierendes Phosphoniumsalz überführt werden kann und sich als Cyclopropyl-1-( $\beta$ -chlorcyclohexyl)-1-triphenylphosphoniumjodid erweist.

Schmp.: 212 °C;

Ausbeute: 712 mg ( $\hat{=}$  70 % d. Th.);

$\text{C}_{27}\text{H}_{29}\text{ClP}$  (546,7) Ber. C 59,42 H 5,31  
 Gef. C 59,02 H 5,11

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 2,00 - 2,40 ppm (m); 7,50 - 8,10 ppm  
 (m); 8,30 - 9,40 ppm (m).

$\text{IR}$  (KBr): 3030, 2910 (C-H); 1435 (P-C)  $\text{cm}^{-1}$ .

#### Umsetzung mit Acetylchlorid

1,0 g (2,5 mmol) des Phospholans wird in benzolischer Lösung mit einem geringen Überschuß an Acetylchlorid versetzt. Durch Anreiben mit dem Glasstab erhält man sofort einen farblosen kristallinen Niederschlag, der aus Methanol/Äther umkristallisiert werden kann und sich als Cyclopropyl-1-( $\beta$ -acetoxycyclohexyl)-1-triphenylphosphoniumchlorid erweist.

Schmp.: 188 °C;

Ausbeute: 847 mg ( $\hat{=}$  84 % d. Th.);

Umsetzung mit Bromessigsäuremethylester

1,0 g (2,5 mmol) des Phospholans wird in benzolischer Lösung mit 400 mg (2,8 mmol) Bromessigsäuremethylester versetzt. Die beim Anreiben ausfallenden Kristalle erweisen sich nach zweimaligem Umkristallisieren aus Chloroform/Äther anhand von Vergleichsspektren als das oben beschriebene Cyclopropyl-1-( $\beta$ -hydroxycyclohexyl)-1-triphenylphosphoniumbromid. Ein Mischschmelzpunkt mit der Vergleichssubstanz zeigte keine Depression.

Schmp.: 225 °C;

Ausbeute: 945 mg ( $\approx$  75 % d. Th.).

# E.==Zu==s==a==m==m==e==n==f==a==s==s==u==n==g

## E.1 Das Cyclopropylidentriphenylphosphoran

Durch das Orbitalmodell und EHMO-Rechnungen<sup>32</sup> wurden für das Cyclopropylidentriphenylphosphoran folgende Bindungsverhältnisse vorausgesagt:

- eine normale  $P(d\pi)-C(p\pi)$ - "out-of-plane"-Wechselwirkung senkrecht zur Dreiringebene,
- eine zusätzliche "in-plane"-Wechselwirkung durch Beteiligung eines der beiden entarteten Walsh'schen Orbitale; dadurch:
- verkürzte  $P-C^1$ -Bindung,
- verlängerte  $C^1-C^2$ - bzw.  $C^1-C^3$ -Bindung und
- verkürzte  $C^2-C^3$ -Bindung.

Unter Berücksichtigung sterischer und elektronischer Faktoren, sollte man für das Cyclopropylidentriphenylphosphoran eine an  $C^1$  gewinkelte Konfiguration annehmen.

Im Verlauf dieser Arbeit ist es erstmals gelungen, das Cyclopropylidentriphenylphosphoran salzfrei und kristallin darzustellen und NMR-spektroskopisch zu vermessen. Nach diesen Daten muß man dem Ylid jedoch eine planare Struktur zuschreiben, bei der der Phosphor in der Dreiringebene liegt, da nur ein Satz äquivalenter Protonen beobachtet wird.

Die Bildungstendenz des Cyclopropylidentriphenylphosphorans wurde mit der des Isopropylidentriphenylphosphorans, das keinen Ringspannungseffekten unterworfen ist, durch die Messung der H/D-Austauschgeschwindigkeiten der  $\alpha$ -Protonen im Cyclopropyl- bzw. Isopropyltriphenylphosphoniumbromid untersucht.

Unter den gewählten Bedingungen erhält man durch graphische Auswertung der Versuchsergebnisse für den H/D-Austausch am Cyclopropyltriphenylphosphoniumbromid eine Halbwertszeit von  $t_{1/2} = 56$  min., für den Austausch am Isopropyltriphenylphosphoniumbromid eine Halbwertszeit von  $t_{1/2} = 150$  min. Diese Befunde ergeben bei annähernd gleicher sterischer Hinderung und induktiven Effekten an den  $\alpha$ -C-Atomen, daß die elektronischen Effekte (C,H-Acidität, in-plane-Wechselwirkungsmöglichkeit) über die Ringspannungseffekte überwiegen und daß das Cyclopropylidentriphenylphosphoran eine wesentlich größere Bildungstendenz aufweist als das Isopropylidentriphenylphosphoran.

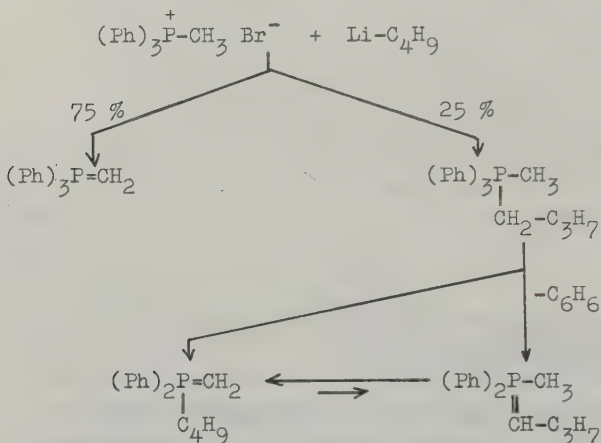
## E.2 Reaktionen von Cyclopropyltriphenylphosphoniumbromid mit Lithium-n-butyl

Setzt man das Cyclopropyltriphenylphosphoniumbromid in abs. THF unter Stickstoffschutz mit Lithiumbutylum, so erhält man eine klare, orangerote Lösung.

Behandelt man diese Lösung mit Wasser, Bromwasserstoff bzw. Methyljodid, so isoliert man Cyclopropyldiphenylphosphinoxid, Cyclopropyltriphenylphosphoniumbromid bzw. 1-Methylcyclopropyl-1-triphenylphosphoniumjodid, also Produkte, die auf das Vorliegen von reinem Cyclopropylidentriphenylphosphoran schließen lassen.

Setzt man die beschriebene Lösung jedoch mit Benzaldehyd im Sinne einer Wittigreaktion um, so erhält man neben dem erwarteten Benzylidencyclopropan bzw. Triphenylphosphinoxid noch etwa 30 % 1-Phenyl-penten(1) bzw. Cyclopropyldiphenylphosphinoxid.

Diese Produkte würden den von Seyferth am Methyltriphenylphosphoniumbromid beobachteten Ergebnissen entsprechen, nach denen zu etwa 25 % ein nukleophiler Angriff des Butylanions am Phosphor und nachfolgende Stabilisierung unter Benzolaustritt stattfindet:



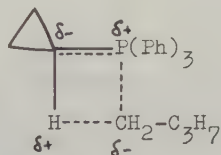
Eine genaue Untersuchung der Seyferth'schen Ergebnisse unter den für das Cyclopropyltriphenylphosphoniumbromid beschriebenen Bedingungen konnte diese bestätigen und durch genaue Produktermittlung der Wittigreaktion noch bekräftigen.

Homologe Alkyl-, Isoalkyl- und Cycloalkyltriphenylphosphoniumbromide zeigen keine derartigen Austauschmechanismen und ergeben bei den analogen Umsetzungen Reaktionsprodukte, die den korrespondierenden Phosphoryliden entsprechen.

Für das System Cyclopropyltriphenylphosphoniumbromid/Lithiumbutyl kann ein derartiger Reaktionsablauf jedoch ausgeschlossen werden, da bei den Umsetzungen

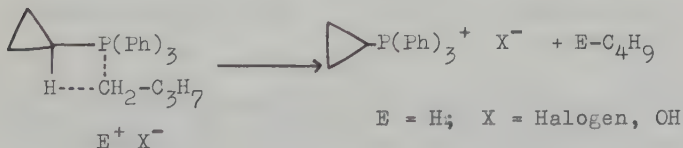
mit Wasser, Bromwasserstoff und Methyljodid Produkte entstehen müßten, die dem Butylidendiphenylcyclopropylphosphoran entsprechen; solche wurden jedoch nicht beobachtet.

Es wird daher angenommen, daß die Reaktion von Cyclopropyltriphenylphosphoniumbromid mit Lithiumbutyl zu dem für das Auftreten von 1-Phenyl-penten(1) verantwortlichen Prozentsatz von etwa 33 % über eine Art Anlagerungskomplex des Butylanions an das Cyclopropyltriphenylphosphoniumkation erfolgt:

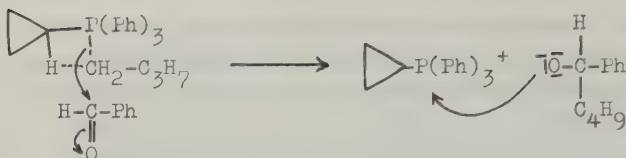


Unter Annahme dieses Übergangszustandes sind die experimentellen Befunde folgendermaßen erklärbar:

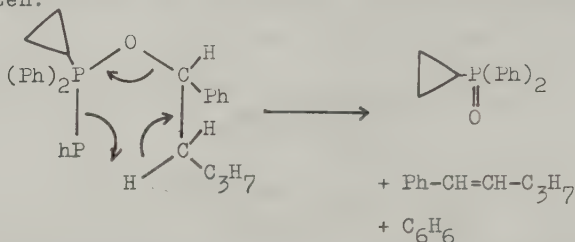
Durch die lockere P-C<sub>butyl</sub>-Bindung ist das C-Atom der Butylgruppe stark negativiert und bildet so den Angriffspunkt für elektrophile Reagenzien. Dadurch entstehen die dem Cyclopropylidentriphenylphosphoran entsprechenden Produkte:



Bei der Umsetzung mit Benzaldehyd greift das Butylanion seinerseits am Carbonylsauerstoff an, bildet ein Carbinolat anion, das nun wiederum am positiv geladenen Phosphor angreift:

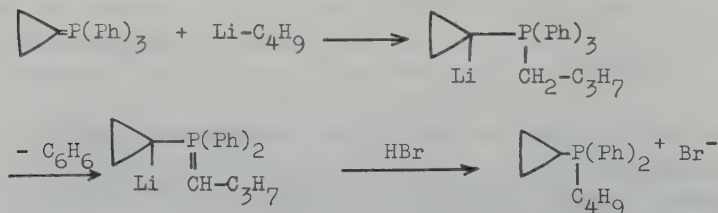


Diese Spezies stabilisiert sich dann über einen sechsgliedrigen Übergangszustand zu den beobachteten Produkten:



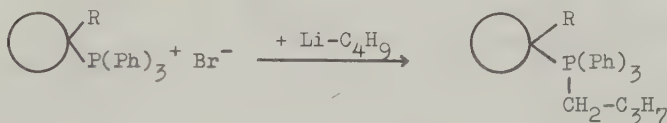
Setzt man Cyclopropyltriphenylphosphoniumbromid mit überschüssigem Lithiumbutyl um und zersetzt die erhaltene tiefrote Lösung mit Bromwasserstoff, so erhält man in guten Ausbeuten Cyclopropylbutyldiphenylphosphoniumbromid.

Diese Reaktion verläuft wahrscheinlich über die Anlagerung von Lithiumbutyl an Cyclopropylidientriphenylphosphoran (vgl. E.4) mit nachfolgender Benzolabspaltung:

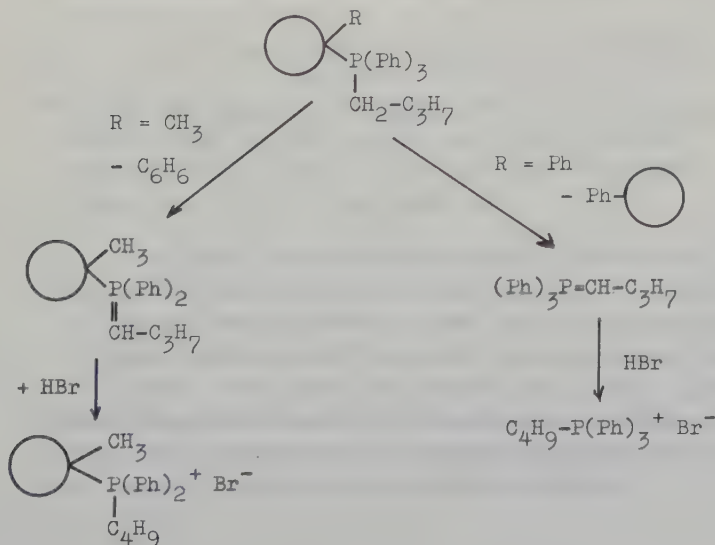


E.3 Reaktionen von 1-substituierten Cycloalkyl-  
triphenylphosphoniumbromiden mit Lithiumbutyl

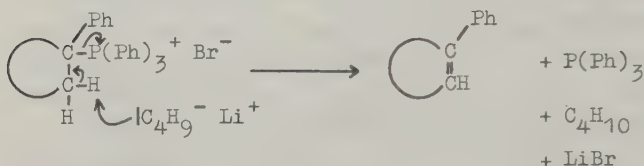
Da in den 1-substituierten Cycloalkyltriphenylphosphoniumsalzen kein  $\alpha$ -Proton vorhanden ist, wird der nukleophile Angriff des Butylanions am Phosphor zur Hauptreaktion:



Dieser Übergangszustand stabilisiert sich unter Abspaltung eines  $\alpha$ -Protons der Butylgruppe und des stabilsten Anions zu einem Phosphorylid und einem Kohlenwasserstoff. Zersetzt man die Lösung mit Bromwasserstoff, so kann man sowohl das entsprechende Phosphoniumsalz als auch den entstandenen Kohlenwasserstoff isolieren:

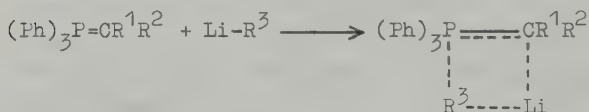


Bei den 1-Phenylcycloalkyl-1-triphenylphosphonium-bromiden tritt als Nebenreaktion noch ein Angriff des Butylanions an einem  $\beta$ -Proton des Cycloalkans ein, der unter Triphenylphosphinabspaltung zu einem Phenylcycloalken führt:



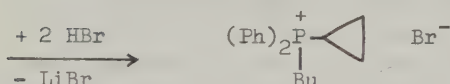
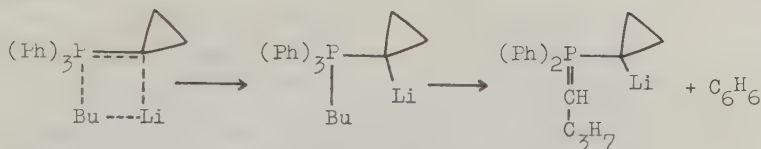
#### E.4 Reaktionen von Alkylidentriphenylphosphoranen mit lithiumorganischen Verbindungen

Die Umsetzungen von Phosphoryliden mit lithiumorganischen Verbindungen haben gezeigt, daß sie offensichtlich in einem 1,2-Additionsschritt des Lithiumorganyls an die  $\text{P}=\text{C}$ -Doppelbindung des Ylids zu einem Komplex führen, der entsprechend der onium/at-Komplexnomenklatur am besten als "an-Komplex" bezeichnet wird:



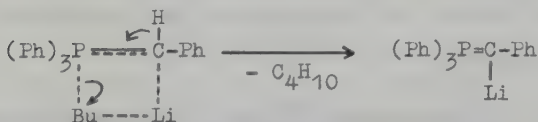
Im Cyclopropylidentriphenylphosphoran bietet der kovalente Einbau der Butylgruppe durch Aufhebung der Ringspannungseffekte und Ausbildung einer relativ stabilen Cyclopropyl-Lithium-Bindung einen energetischen Gewinn. Durch Abspaltung von Benzol stabilisiert sich der resultierende Übergangszustand zu einem metallierten Ylid, das mit Bromwasserstoff in das

korrespondierende Phosphoniumsalz überführt werden kann:

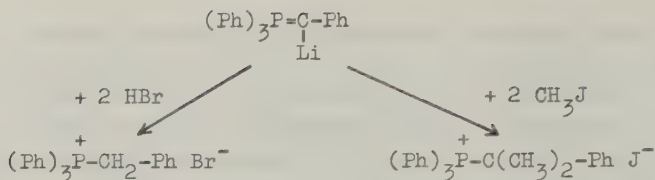


Im Isopropylidentriphenylphosphoran besteht keine Stabilisierungsmöglichkeit; der an-Komplex steht mit den Ausgangsverbindungen im Gleichgewicht und ergibt mit Bromwasserstoff bzw. Methyljodid Isopropyltriphenylphosphoniumbromid bzw. tert. Butyl-triphenylphosphoniumjodid.

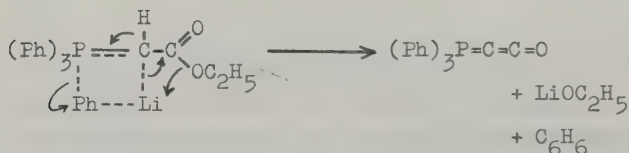
Im Benzylidentriphenylphosphoran/Lithiumbutylkomplex tritt ein neuer Mechanismus auf: das  $\alpha$ -Proton der Benzylgruppe ist relativ sauer, so daß sich der an-Komplex unter Abspaltung dieses Protons und des locker gebundenen Butylanions zum lithiierten Benzylidentriphenylphosphoran stabilisiert:



Dieses Phosphoran ergibt mit Bromwasserstoff bzw. Methyljodid das Benzyltriphenylphosphoniumbromid bzw. Dimethylbenzyltriphenylphosphoniumjodid:



Setzt man Lithiumphenyl mit Carboäthoxymethylentriphenylphosphoran um, so erkennt man als zusätzlichen Stabilisierungsmechanismus die Übertragung einer Äthoxygruppe auf das Lithiumatom unter Bildung des von Matthews beschriebenen Triphenylphosphoranylidketens:

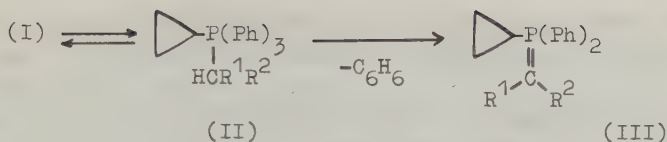


Im Verlauf der Arbeit wurden mehrere mögliche Mechanismen diskutiert.

#### E.5 Umsetzungen von Cyclopropylidentriphenylphosphoran mit C,H-aciden Verbindungen

Bei den Umsetzungen von Cyclopropylidentriphenylphosphoran mit C,H-aciden Verbindungen wurde folgender prinzipiell möglicher Reaktionsweg gefunden:



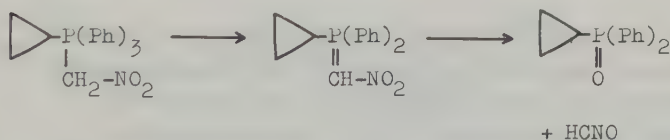


Das Anion des Malonsäurediäthylesters ist nukleophil genug, um den positiven Phosphor anzugreifen, so daß das Gleichgewicht (I)  $\rightleftharpoons$  (II) auf der Seite des kovalenten Phosphorans liegt.

Die Anionen des Dibenzoylmethans und des Acetylacetons sind durch Mesomeriestabilisierung nicht mehr in der Lage, nukleophil am Phosphor anzugreifen, in diesen Fällen erhält man die ionogenen Verbindungen.

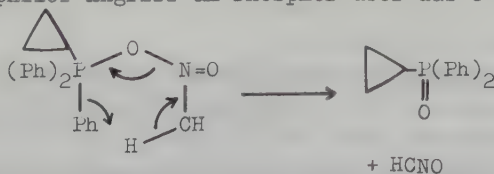
Für das Anion des Nitromethans gibt es zwei Möglichkeiten:

a) nukleophiler Angriff am Phosphor über das C-Atom:



Die durchlaufene Ylidform (III) zerfällt wie erwartet in Cyclopropyldiphenylphosphinoxid und Fulminursäure.

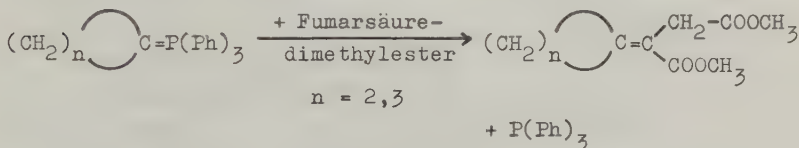
b) nukleophiler Angriff am Phosphor über das O-Atom:



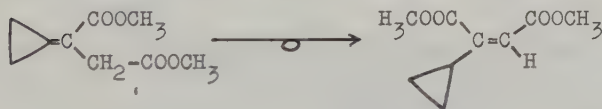
Dieser (wahrscheinlichere) Mechanismus verläuft über einen sechsgliedrigen Übergangszustand zum Cyclopropyldiphenylphosphinoxid und zur Fulminursäure.



Bei den Drei- und Vierringverbindungen ist jedoch die Spiroalkanbildung infolge des  $S_N2$ -Übergangszustandes noch stärker behindert als die H-Übertragung, so daß letztere unter Bildung der Cycloalkyldenbernsteinsäuredimethylester eintritt



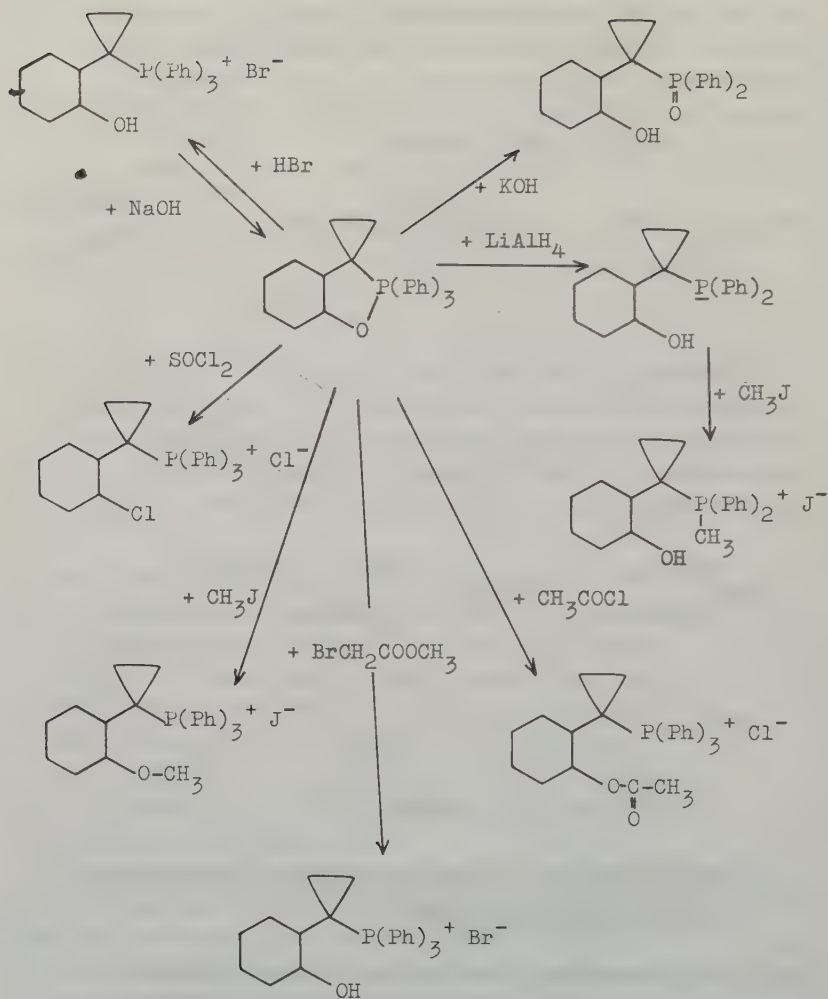
Der Cyclobutyldenbernsteinsäuredimethylester läßt sich in Substanz isolieren, während sich der Cyclopropyldenbernsteinsäuredimethylester unter den angewandten Bedingungen wahrscheinlich in einer Allyl-Umlagerung zum Cyclopropylmaleinsäuredimethylester umlagert:



#### E.7 Umsetzungen von 3,4-Tetramethylen-5,5-dimethylen-2-oxa-triphenylphospholan-1

Das bei der Umsetzung von Cyclopropyldentriphenylphosphoran mit Cyclohexenoxid entstehende, thermisch außerordentlich stabile 3,4-Tetramethylen-5,5-dimethylen-2-oxa-triphenylphospholan-1 wurde auf seine Reaktivität untersucht.

Das folgende Schema gibt Aufschluß über die erhaltenen Reaktionsprodukte.



F. L i t e r a t u r v e r z e i c h n i s

- (1) T. Denzel, Dissertation Erlangen (1968)
- (2) D. B. Boyd und R. Hoffmann, J. Am. Chem. Soc. 93, 1064 (1971)
- (3) E. E. Schweizer, C. J. Berninger und J. G. Thompson, J. Org. Chem. 33, 336 (1968)
- (4) U. Schöllkopf, Angew. Chem. 71, 260 (1959)
- (5) BASF (Erf. W. Sarnecki und H. Pommer), D.B.P. 1046046 (11. Dez. 1958)
- (6) H. Pommer, Angew. Chem. 72, 811 (1960)
- (7) D. T. Longone und R. R. Doyle; J.C.S. Chem. Commun. (1967) 300
- (8) H. J. Bestmann und H. Hartung, Angew. Chem. 77, 1011 (1965)
- (9) H. J. Bestmann und E. Kranz, Chem. Ber. 105, 2098 (1972)
- (10) E. Kranz, Dissertation Erlangen (1967)
- (11) J. E. Livak, E. C. Britton, J. C. van der Weele und M. Murray, J. Am. Chem. Soc. 67, 2218 (1945)
- (12) A. Mondon, Liebigs Ann. Chem. 603, 115 (1957)
- (13) H. J. Bestmann und E. Kranz, Angew. Chem. 79, 95 (1967)
- (14) G. Wittig, H. Eggers und P. Duffner, Liebigs Ann. Chem. 619, 10 (1958)
- (15) R. Köster, D. Simić und M. A. Grassberger, Liebigs Ann. Chem. 739, 211 (1970)
- (16) G. Wittig, U. Schöllkopf, Chem. Ber. 87, 1318 (1954), Chem. Ber. 88, 1645 (1955)
- (17) D. D. Coffman und C. S. Marvel, J. Am. Chem. Soc. 51, 3496 (1929)
- (18) G. Märkl, Z. Naturforsch. 186, 84 (1963)
- (19) R. Greenwald, M. Chaikowsky und E. J. Corey, J. Am. Chem. Soc. 47, 2002 (1925)

- (20) G. Isler, H. Gutmann, M. Montavon, P. Rüegg  
und D. Zeller, *Helv. Chim. Acta* 40, 1242 (1957)
- (21) BASF (Erf. G. Wittig und U. Schöllkopf) D.B.P.  
951512
- (22) H. S. Corey, J. R. D. McCormick und W. E. Swen-  
sen, *J. Am. Chem. Soc.* 86, 1884 (1964)
- (23) G. Wittig und M. Rieber, *Liebigs Ann. Chem.* 562,  
177 (1949)
- (24) H. Schmidbaur und W. Tronich, *Chem. Ber.* 101,  
3556 (1968)
- (25) D. Seyferth, W. B. Hughes und J. K. Heeren,  
*J. Am. Chem. Soc.* 87, 3467 (1965)
- (26) G. Wittig, M. Rieber, *Liebigs Ann. Chem.* 562,  
187 (1949)
- (27) D. Seyferth, J. S. Fogel und J. K. Heeren,  
*J. Am. Chem. Soc.* 86, 307 (1964)
- (28) H. Hoffmann, *Chem. Ber.* 95, 2563 (1962)
- (29) D. Seyferth, W. B. Hughes und J. K. Heeren,  
*J. Am. Chem. Soc.* 87, 2847 (1965)
- (30) H. Schmidbaur und W. Tronich, *Angew. Chem.* 79,  
1412 (1967), *Chem. Ber.* 101, 604 (1968)
- (31) N. Schoepf, Diplomarbeit Erlangen (1970)
- (32) R. Hoffmann, D. B. Boyd und S. Z. Goldberg,  
*J. Am. Chem. Soc.* 92, 3929 (1970)
- (33) D. Seyferth, M. A. Eisert und J. K. Heeren,  
*J. Organomet. Chem.* 2, 101 (1964)
- (34) D. Seyferth und J. Fogel, *J. Organomet. Chem.* 6,  
205 (1966)
- (35) E. E. Schweizer, J. G. Liehr und D. J. Monaco,  
*J. Org. Chem.* 33, 2416 (1968)
- (36) E. E. Schweizer und L. D. Smucker, *ibid.* 31,  
3146 (1966)
- (37) E. E. Schweizer, L. D. Smucker und R. J. Votral,  
*ibid.* 31, 467 (1966)
- (38) E. E. Schweizer und G. J. O'Neil, *Ibid.* 30, 2082  
(1965)

- (39) E. E. Schweizer und J. G. Liehr, *ibid.* 33, 583 (1968)
- (40) E. E. Schweizer und K. K. Light, *ibid.* 31, 870 (1966)
- (41) E. E. Schweizer und C. M. Kopay, *ibid.* 37, 1561 (1972)
- (42) H. J. Bestmann und R. Zimmermann, *Fortschr. Chem. Forsch.* 20 (1971)
- (43) G. Hertel, *Zulassungsarbeit* Erlangen (1967)
- (44) H. Staudinger und J. Meyer, *Helv. Chim. Acta* 2, 655 (1919)
- (45) H. J. Bestmann, *Angew. Chem.* 77, 609 (1965)
- (46) G. Wittig und G. Geißler, *Liebigs Ann. Chem.* 580, 44 (1953)
- (47) M. Schlosser, *Angew. Chem.* 76, 683 (1964)
- (48) H. J. Bestmann und T. Denzel, *Tetrahedron Lett.* 1966, 3591
- (49) H. J. Bestmann und F. Seng, *Angew. Chem.* 74, 154 (1962)
- (50) G. Joachim, *Dissertation* Erlangen (1968)
- (50a) G. Joachim, *unveröffentlichte Arbeiten*
- (51) S. Trippett, *J. Chem. Soc.* 1962, 4733
- (52) Zusammenfassung bei: S. Trippett, *Quart. Rev. (London)* 17, 406 (1964)  
dort ausführliche Literatur
- (53) A. D. Walsh, *Trans. Faraday Soc.* 45, 179 (1949)
- (54) C. A. Coulson und W. E. Moffitt, *Phil. Mag.* 40, 1 (1949)
- (55) C. A. Coulson und T. H. Goodwin, *J. Chem. Soc.* 1962, 1285
- (56) C. A. Coulson und T. H. Goodwin, *ibid.* 1963, 3161
- (57) M. Randić und Z. Maksić, *Theor. Chim. Acta* 3, 59 (1967)
- (58) W. A. Bernett, *J. Chem. Educ.* 44, 17 (1967)
- (59) C. C. J. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.* 29, 69 (1951)

- (60) R. M. Stevens, E. Switkes, E. A. Laws und  
W. N. Lipscomb, J. Am. Chem. Soc. 93, 2603 (1971)
- (61) D. W. Turner, Molecular Photoelectron Spectros-  
copy, S. 203, Wiley-Interscience, London, 1970
- (62) E. Goldish, J. Chem. Educ. 36, 408 (1959)
- (63) K. B. Wiberg und B. J. Nist, J. Am. Chem. Soc.  
83, 1226 (1961)
- (64) J. J. Burke und P. C. Lauterbuhr, ibid. 86, 1870  
(1964)
- (65) E. Breitmaier, G. Jung und M. Voelter; Angew.  
Chem. 83, 659 (1971)
- (66) D. J. Patel, M. E. H. Howden, J. D. Roberts,  
J. Am. Chem. Soc. 85, 3281 (1963)
- (67) A. de Meijere, GDCh-Vortrag am 6. 11. 1972 in  
Erlangen
- (68) M. T. Rogers und J. D. Roberts, J. Am. Chem. Soc.  
68, 843 (1946)
- (69) G. Schrumpf, Tetrahedron Lett. 1970, 2571
- (70) M. T. Rogers, J. Am. Chem. Soc. 69, 2544 (1947)
- (71) G. W. Cannon, A. A. Santilly und P. Shenian,  
ibid. 81, 1660 (1959)
- (72) J. M. Klotz, ibid. 66, 88 (1944)
- (73) P. Bischof, R. Gleiter, E. Heilbronner, V. Hornung  
und G. Schröder, Helv. Chim. Acta 53, 1645 (1970)
- (74) P. Bischof, E. Heilbronner, H. Prinzbach und  
H. D. Martin, ibid. 54, 1072 (1971)
- (75) F. Brogli, E. Heilbronner und J. Ipaktschi,  
ibid. 55, 2447 (1972)
- (76) P. Bruckmann und M. Klessinger, Angew. Chem. 84,  
543 (1972)
- (77) C. U. Pittman und G. A. Olah, J. Am. Chem. Soc.  
87, 2998, 5123 (1965)
- (78) N. C. Deno, H. G. Richey, J. S. Lin, D. N. Lin-  
coln und J. O. Turner, ibid. 87, 4533 (1965)
- (79) E. M. Kosower und M. Ito, Proc. Chem. Soc.  
(London) 1962, 25

- (80) H. H. Jaffé und J. D. Roberts, J. Am. Chem. Soc. 79, 291 (1957)
- (81) H. J. Bestmann, T. Denzel und R. Kunstmann, Tetrahedron Lett. 1968, 2895
- (82) A. J. Speziale und K. W. Ratts, J. Am. Chem. Soc. 87, 5603 (1965)
- (83) U. Voll, Diplomarbeit Erlangen, 1973
- (84) J. J. Daly und P. J. Wheatley, J. Chem. Soc. (A) 1966, 1703
- (85) J. Bart, ibid. (B) 1969, 350
- (86) J. J. Daly, ibid. (A) 1967, 1913
- (87) P. J. Wheatley; ibid. (A) 1965, 5785
- (88) G. Chiccola, J. J. Daly, ibid. (A) 1968, 568
- (89) D. E. Applequist und D. F. O'Brien, J. Am. Chem. Soc. 85, 743 (1963)
- (90) R. E. Dessy, W. Kitching, T. Psarras und R. Salingier, ibid. 88, 460 (1966)
- (91) M. Schlosser, Org. Chem. i. Einzeldarstellungen, Band 14: Polare Organometalle, Springer Verlag Berlin New York Heidelberg, 1973
- (92) A. Streitwieser und W. R. Young; J. Am. Chem. Soc. 91, 529 (1969)
- (93) A. Streitwieser und D. R. Taylor, J.C.S. Chem. Commun. 1970, 1248
- (94) D. E. Applequist und A. H. Peterson, J. Am. Chem. Soc. 83, 863 (1961)
- (95) H. M. Walborsky und A. E. Young, ibid. 83, 2995 (1961), ibid. 86, 3288 (1964)
- (96) W. T. van Wijnen, H. Steinberg und T. J. de Boer, Tetrahedron 24, 5423 (1972)
- (97) H. W. Amburn, K. C. Kauffman, H. Shechter, J. Am. Chem. Soc. 91, 530 (1969)
- (98) J. G. Atkinson, J. J. Csakvary, G. T. Herbert und R. S. Stuart, ibid. 90, 498 (1968)
- (99) P. W. K. Flanagan, H. W. Amburn, H. W. Stone, J. G. Traynham und H. Shechter, ibid. 91, 2797 (1969)

- (100) H. M. Walborsky und J. M. Motes, *ibid.* 92, 2445 (1970)
- (101) G. Köbrich und D. Merkel, *J.C.S. Chem. Commun.* 1970, 1452
- (102) D. L. Griffith und J. D. Roberts, *J. Am. Chem. Soc.* 87, 4089 (1965)
- (103) K. Müller und A. Eschenmoser, *Helv. Chim. Acta* 52, 1823 (1969)
- (104) W. Theilacker und E. Wegner, *Liebigs Ann. Chem.* 664, 125 (1963)
- (105) S. Oae, W. Tagaki, A. Ohne, *Tetrahedron* 20, 417, 427 (1964)
- (106) H. J. Bestmann, O. Kratzer und H. Simon, *Chem. Ber.* 95, 2750 (1962)
- (107) M. Schlosser, *Chem. Ber.* 97, 3219 (1964)
- (108) G. Kavalieratos, *Diplomarbeit Erlangen*, 1964
- (109) R. Köster, *Liebigs Ann. Chem.* 739, 211 (1970)
- (110) H. J. Bestmann und F. Seng, *Angew. Chem.* 74 154 (1962)
- (111) H. G. Lüberda, *Dissertation Erlangen* 1968
- (112) K. D. Berlin, T. H. Austin, M. Naghabhushanam, M. Peterson, J. Calvert, L. A. Wilson und D. Hopper, *J. of G. C.* 1965, 256
- (113) H. Gilman und F. Schulze, *J. Am. Chem. Soc.* 47, 2002 (1925)
- (114) V. Mark, C. Dungan, M. Crutchfield und J. van Wazer, in: *Topics in Phosphorous Chem.*, Vol 5 (1967)
- (115) G. Wittig und W. Böll, *Chem. Ber.* 95, 2526, Fuß-note 12 (1962)
- (116) M. Schlosser, *Angew. Chem.* 78, 1018 (1966)
- (117) G. Hoffmann, *Dissertation Erlangen*, 1972
- (118) F. H. Case, *J. Am. Chem. Soc.* 56, 715 (1934)
- (119) M. T. Rogers, S. Archer, *ibid.* 69, 2544 (1947)
- (120) J. H. Simons, S. Archer, *Ibid.* 60, 2952 (1938)

- (121) J. W. Hilt, D. D. Robert, J. Org. Chem. 27  
3430 (1962)
- (122) J. Dupont und P. Chavanne, Bull. Soc. Chim.  
Belg. 42, 538 (1953)
- (123) W. Hückel und H. Bretschneider, Liebigs Ann.  
Chem. 540, 177 (1939)
- (124) G. Wittig, Angew. Chem. 70, 65 (1958)
- (125) G. Wittig, Quart. Rev. (London) 20, 191 (1966)
- (126) W. Tochtermann, Angew. Chem. 78, 355 (1966)
- (127) G. H. Birum und C. N. Matthews, J. Am. Chem.  
Soc. 90, 3842 (1968)
- (128) C. N. Matthews, Acc. Chem. Res. 2, 373 (1969)
- (129) W. I. O'Sullivan, F. W. Swamer, W. J. Humphlett  
und C. R. Hauser, J. Org. Chem. 26, 2306 (1961)
- (130) W. H. Glaze, J. E. Hanicak und M. L. Moore,  
J. Organomet. Chem. 44, 39 (1972)
- (131) J. J. Eisch, D. R. Comfort, *ibid.* 38, 209 (1972)
- (132) J. J. Eisch, D. R. Comfort, *ibid.* 43, C 17 (1972)
- (133) W. I. Kobayashi, A. Sumitomo und K. Hashimoto,  
*ibid.* 49, C 1 (1973)
- (134) D. F. Martin, B. B. Martin, Coordination Com-  
pounds, Mc Graw Hill Book Company, New York (1964)
- (135) S. Trippett und D. M. Walker, J. Chem. Soc. (C)  
1959, 3847
- (136) H. J. Bestmann und R. Zimmermann, Chemiker-Ztg.  
96, 649 (1972)
- (137) R. B. Woodward und R. Hoffmann, Angew. Chem. 81,  
797 (1969)
- (138) K. Sisido, S. Kozima und K. Takizawa, Tetrahedron  
Lett. 1967, 33
- (139) F. R. Jensen und D. H. Buchanan, J.C.S. Chem.  
Commun. 1973, 153
- (140) E. E. Schweizer, W. S. Creasy, J. G. Liehr, M. E.  
Jenkins und D. L. Dalrymple, J. Org. Chem. 35,  
601 (1970)

- (141) G. Wittig und A. Haag, Chem. Ber. 96, 1535  
(1963)
- (142) A. R. Hands und A. J. H. Mercer, J. Chem. Soc.  
(C) 1967, 1099
- (143) H. Dornauer, Dissertation Erlangen, 1968
- (144) L. Horner und A. Mentrup, Liebigs Ann. Chem.  
646, 65 (1961)
- (145) U. H. M. Fagerlund und D. R. Idler, J. Am. Chem.  
Soc. 79, 6473 (1957)
- (146) R. Mechoulam und F. Sondheimer, ibid. 80, 4386  
(1958)
- (147) K. V. Scherer und R. S. Lunt, J. Org. Chem. 30,  
3215 (1965)
- (148) F. Ramirez, O. Madan und L. Smith, Tetrahedron  
Lett. 22, 567 (1966)
- (149) Farbwerke Hoechst AG (Erf. L. Horner, H. Hoff-  
mann und G. Wippel), D.A.S. 1044813 (1957),  
C. 1959, 12057
- (150) L. D. Bergelson, Izv. Akad. SSSR 1966, 506  
C.A. 65, 10615 (1966)
- (151) D. C. Morrison, J. Am. Chem. Soc. 72, 4820 (1950)
- (152) W. Kuchen und H. Buchwald, Angew. Chem. 69, 307  
(1957)
- (153) C. Prévost, Bull. Soc. Chim. Fr. 49, 1372 (1931)
- (154) S. T. D. Gough, S. Trippett, J. Chem. Soc. (C)  
1961, 4263
- (155) L. Horner, P. Beck und H. Hoffmann, Chem. Ber. 92,  
2088 (1959)
- (156) L. Horner und A. Mentrup, Liebigs Ann. Chem. 646,  
65 (1961)
- (157) A. Michaelis und H. v. Soden, Liebigs Ann. Chem.  
229, 295 (1885)
- (158) C. Eyles, S. Trippett, J. Chem. Soc. (C) 1966, 67
- (159) H. O. House, V. K. Jones und G. A. Frank, J. Org.  
Chem. 29, 3327 (1964)

## L e b e n s l a u f

Robert Besold,

geboren am 19. 9. 1945 in Nürnberg als Sohn des Bankdirektors Fritz Besold und seiner Ehefrau Margarete, geb. Rosenmeyer.

Nach vierjährigem Besuch der Volksschule in Nürnberg trat ich im September 1955 in das damalige Wirtschaftsgymnasium ein, an dem ich im Juli 1964 die Reifeprüfung ablegte.

Von Oktober 1964 bis März 1966 leistete ich meinen Grundwehrdienst in Mittenwald ab.  
Seit Sommersemester 1966 bin ich an der Universität Erlangen-Nürnberg immatrikuliert.

Im Juli 1968 legte ich die Diplomchemiker-Vorprüfung, im Mai 1970 die Diplomchemiker-Hauptprüfung ab.  
Unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. H. J. Bestmann führte ich von Juni 1970 bis Dezember 1970 die Diplomarbeit aus.





**Offsetdruck-Fotodruck**

**J. Hogl, 8520 Erlangen Hauptstr. 109, (Nähe Martin-Luther-Platz) Tel. 22990**